

Per. A-1169
-488



TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI

TOIMETISED

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

ТАРТУСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

488

НОВЫЕ МЕТОДЫ
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

UUSI KEEMILISE ANALÜÜSI
MEETODEID

ТРУДЫ ПО ХИМИИ
KEEMIA-ALASED TÖÖD

XII

Рч. А. 1167

TARTU RIIKLIKU ÜLIKOOLI TOIMETISED

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

TARTUSKOGO ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

ACTA ET COMMENTATIONES UNIVERSITATIS TARTUENSIS

ALUSTATUD 1893. a.

VIHİK 488 ВЫПУСК

ОСНОВАНЫ В 1893 г.

НОВЫЕ МЕТОДЫ
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
UUSI KEEMILISE
ANALÜÜSI MEETODEID

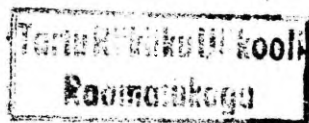
KEEMIA-ALASED TÖÖD
ТРУДЫ ПО ХИМИИ

XII

TARTU 1981

Редакционная коллегия:

М.-Л. Аллсалу, Т. Илометс, В. Пальм, У. Пальм, В. Паст, Л. Суйт, Ю. Халдна
(ответственный редактор).



Ученые записки Тартуского государственного университета. Выпуск 488. Новые методы химического анализа. Труды по химии XII. На русском языке. Резюме на английском и немецком языках. Тартуский государственный университет. ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 18. Ответственный редактор Ю. Халдна. Корректор Н. Чикалова, О. Мутт, Т. Микенберг. Сдано в набор 16. 11. 1978. Подписано к печати 11. 02. 1981. Бумага печатная № 1, 60×90¹/₁₆. Печатных листов 3,75. Учетно-издат. листов 3,23. Тираж 500. МВ-01114. Заказ 5067. Типография им. Х. Хейдеманны, ЭССР, г. Тарту, ул. Юликооли, 17/19. I.

Цена 50 коп.

2 — 4

© Тартуский государственный университет, 1979.

ПРЕДЕЛ ОБНАРУЖЕНИЯ ПРЯМОГО СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ВО ФТОРИСТОМ КАЛЬЦИИ

Л. Паама

Кафедра аналитической химии

Исследовались предел обнаружения и воспроизводимость определения следов 12 элементов (Cu, Ag, Fe, Al, Mn, Mg, Pb, Ni, Cr, Si, Ba, Sr) в CaF_2 методом прямого спектрального анализа в дуге переменного тока на спектрографе ИСП-28. В качестве основы эталонов использовался синтезированный фтористый кальций особой чистоты.

В литературе имеется мало данных об определении примесей во фтористом кальции. В этих целях применяется метод прямого спектрального анализа [1, 2] или химико-спектрального анализа [3]. К. Россманит использовал при определении редкоземельных элементов во фтористом кальции синтетическую основу, которая была получена из хлористого кальция и фтористого натрия [4]. В качестве источника возбуждения спектра использовалась дуга переменного или постоянного тока. За основу эталонов был взят наиболее чистый продажный препарат фтористого кальция. Однако, по нашим данным, наиболее чистый продажный фтористый кальций «ос. ч. 5-2» содержит примеси в следующих концентрациях: Cu, Mn — $2 \cdot 10^{-5}\%$, Pb — $1 \cdot 10^{-4}\%$, Al, Fe — $2 \cdot 10^{-4}\%$, Mg — $1 \cdot 10^{-3}\%$, Ba — $6 \cdot 10^{-3}\%$, Sr — $3 \cdot 10^{-2}\%$. Это в известной мере ограничивает возможности анализа и повышает нижний предел обнаружения примесей. Вследствие этого нижний предел обнаружения тяжелых металлов в разных описанных методиках оставался на уровне $2 \cdot 10^{-5}\%$, точность метода, характеризуемая коэффициентом вариации, составляла 15—20 отн. % [2] и для редкоземельных элементов — $1 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}\%$ с коэффициентом вариации 8—10% [3].

Целью данной работы являлось уточнение вопроса о нижнем пределе прямого спектрального обнаружения примесей 12 эле-

ментов в CaF_2 и изучение воспроизводимости результатов анализа. Это позволяет дать более ясное представление о возможностях и ограничениях прямого спектрального анализа для контроля содержания примесей в особо чистом CaF_2 .

Экспериментальная часть

Основы для эталонов была синтезирована из специально очищенного раствора азотнокислого кальция по методике [5] и фтористоводородной кислоты «ос.ч. 21-5». Эта основа содержала тяжелых металлов Cu , $\text{Ag} < 5 \cdot 10^{-6}\%$, Fe , Al , Mn , $\text{Mg} < 1 \cdot 10^{-5}\%$, Pb , Ni , Si , $\text{Cr} < 1 \cdot 10^{-4}\%$ и Ba , $\text{Sr} 1 \cdot 10^{-3}\%$. Для определения Ba и Sr эталоны приготавливались на основе CaF_2 , полученного из окиси кальция «ос.ч. 17-2» и фтористоводородной кислоты. Эта основа содержала $3 \cdot 10^{-4}\%$ Ba и $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ Sr .

Для приготовления эталонов использовались стандартные растворы определяемых элементов с концентрациями 1 мг/см^3 , 100 мкг/см^3 , 10 мкг/см^3 , 1 мкг/см^3 и $0,1 \text{ мкг/см}^3$. Изготовленные эталоны имели следующие содержания определяемых примесей: Cu , Ag от $5 \cdot 10^{-6}\%$ до $5 \cdot 10^{-4}\%$, Fe , Al , Mn , Mg от $1 \cdot 10^{-5}\%$ до $1 \cdot 10^{-3}\%$, Pb , Ni , Cr , Si от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}\%$, Ba , Sr от $5 \cdot 10^{-4}\%$ до $1 \cdot 10^{-2}\%$.

В работе были использованы фасонные угольные электроды марки «ос.ч. 7-4» диаметром 4 мм и глубиной кратера 4,5 мм [6]. Кратера 5 электродов наполнялись одним и тем же эталоном и спектры их снимались на одну фотопластинку в одинаковых условиях возбуждения. Такая работа повторялась со всеми эталонами.

Режим спектрографирования: ширина щели — 0,010 мм; время экспозиции — 30 сек.; сила тока — 12 а, расстояние между электродами — 3 мм.

Для определения Ba и Sr использовались фотопластинки «Репродукционные штриховые сверхконтрастные» со светочувствительностью 8 ед. ГОСТ'а, для определения остальных элементов использовались фотопластинки «Микро» со светочувствительностью 90 ед. ГОСТ'а. Фотопластинки со снятыми спектрами проявлялись в течение 6 мин. фенидоновым проявителем и фиксировались как обычно. Проявленные спектры фотометрировались на микрофотометре МФ-4. На основе измеренных средних почернений S для каждого элемента составляли калибровочные графики в координатах $S - \lg c$, где c — концентрация микроэлемента в эталоне.

При анализе использовались следующие аналитические линии в Å : Cu 3247,5; Fe 3020,6; Al 3082,2; Mn 2801,1; Ag 3280,7; Mg 2802,7; Pb 2833,1; Cr 2835,6; Ni 3050,8; Si 2881,6; Ba 4554,0; Sr 4607,3.

Определение воспроизводимости результатов. Из полученных результатов были рассчитаны средние значения найденных количеств элемента — (при $n=5$, n — число параллельных определений) \bar{x} , размах варьирования (R_m), дисперсия $S^2 = \sum_{i=1}^n d_i^2 / f$ (d_i — случайное отклонение i -того варианта от среднего, f — число степеней свободы) и относительное

Т а б л и ц а 1

Определяемые элементы	Характеристики определения			
	\bar{x} $n=5$	R_m	S^2	S_r
Cu	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$0,85 \cdot 10^{-12}$	0,18
Ag	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$0,74 \cdot 10^{-12}$	0,19
Fe	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$	$0,11 \cdot 10^{-10}$	0,30
Al	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^{-5}$	$0,09 \cdot 10^{-10}$	0,25
Mn	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$0,03 \cdot 10^{-10}$	0,17
Mg	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$0,7 \cdot 10^{-5}$	$0,05 \cdot 10^{-10}$	0,20
Pb	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$0,05 \cdot 10^{-8}$	0,22
Ni	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$0,6 \cdot 10^{-4}$	$0,07 \cdot 10^{-8}$	0,26
Cr	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$0,05 \cdot 10^{-8}$	0,22
Si	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	$0,05 \cdot 10^{-8}$	0,22
Ba	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$0,84 \cdot 10^{-8}$	0,19
Sr	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$0,73 \cdot 10^{-8}$	0,17

стандартное отклонение ($S_r = \sqrt{S^2/\bar{x}}$)[7]. Полученные результаты приведены в таблице 1 и 2.

Таблица 2

Определяемые элементы	Величины относительного стандартного отклонения S_r при разных содержаниях, в %							
	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
Cu	0,18	0,14	0,11	0,10	0,12	—	—	—
Ag	0,19	0,17	0,17	0,09	0,07	—	—	—
Fe	—	0,30	0,20	0,17	0,12	0,08	—	—
Al	—	0,25	0,16	0,17	0,12	0,14	—	—
Mn	—	0,17	0,16	0,10	0,12	0,07	—	—
Mg	—	0,20	0,19	0,17	0,14	0,14	—	—
Pb	—	—	—	0,22	0,11	0,10	0,09	0,09
Ni	—	—	—	0,26	0,19	0,14	0,13	0,10
Cr	—	—	—	0,22	0,13	0,10	0,10	0,09
Si	—	—	—	0,22	0,14	0,17	0,09	0,09
Ba	—	—	—	—	0,19	0,17	0,16	0,12
Sr	—	—	—	—	0,17	0,17	0,17	0,11

Полученные результаты убедительно свидетельствуют о том, что в случае приготовления эталонов на высокочистом CaF_2 предел обнаружения примесей тяжелых элементов может быть существенно снижен и достигает для Cu и Ag $5 \cdot 10^{-6}\%$. Видно также, что воспроизводимость результатов определения очень

малых содержаний Fe, Al и Mg значительно хуже воспроизводимости других результатов. Это указывает на опасность загрязнения анализируемых проб в ходе анализа и на необходимость соблюдения строжайших мер предосторожности при определении очень малых содержаний указанных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Певцов Г. А., Манова Т. Г., Рагинская Л. К., Лебединская Л. К. В сб.: Методы анализа химических реактивов и препаратов. Вып. 16, М., «Химия», 63 (1969).
2. Золотовицкая Э. С., Шевченко В. К., Яковенко Е. И. — В сб.: Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты. Харьков, 2, 116 (1971).
3. Карпенко Л. И., Фадеева Л. А., Шевченко Л. Д. Ж. аналит. химии, **30**, 1330 (1975).
4. Rossmann K. *Mikrochimica Acta*, **6**, 1095 (1962).
5. Лепику Т., Аллсалу М.-Л., Энгель Х. Уч. зап. Тартуского гос. ун-та, вып. 219, 174 (1968).
6. Vessergnyes, L. *Zeitschrift für analytische Chemie*, **182**, 429 (1961).
7. Бланк А. Б., Гринзайд Е. П., Каплан Б. Я., Надежина П. С. Ж. аналит. химии, **30**, 2058 (1975).

DETECTION LIMITS IN THE DETERMINATION OF MICROIMPURITIES IN CALCIUM FLUORIDE BY EMISSION SPECTROSCOPY

L. Paama

Summary

Using emission spectroscopy the following lower detection limits for impurities in CaF_2 have been obtained: Cu, Ag — $5 \cdot 10^{-6}\%$, Fe, Al, Mn, Mg — $1 \cdot 10^{-5}\%$, Pb, Ni, Cr, Si — $1 \cdot 10^{-4}\%$, Ba, Sr — $5 \cdot 10^{-4}\%$. The CaF_2 samples used as matrixes have been synthesized from highly purified $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and aqueous HF.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА В CaF_2 МЕТОДОМ ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА И РЕДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Л. Паама, Х Куус

Кафедра аналитической химии

Прямое спектральное определение марганца в CaF_2 проводилось в дуге переменного тока на спектрографе ИСП-28. Титриметрическое определение последовало после растворения пробы и окисления марганца персульфатом аммония. При содержании Mn 3,0% относительное стандартное отклонение единичного результата титриметрического определения составляло 0,012, а спектрального определения 0,11.

В последние годы активированный марганцем CaF_2 находит разнообразное применение как термолуминофор. Контроль содержания марганца в шихте $\text{CaF}_2\text{-Mn}$ или в термолуминофоре создает предпосылки для разработки или оптимизации технологического режима синтеза люминофора. В то же время в литературе нет данных об определении относительно высоких содержаний марганца или других активаторов во фтористом кальции. Спектральный или химико-спектральный анализ применялись только для определения микропримесей [1, 2].

Целью нашей работы было изучение возможностей быстрого и достаточно точного определения 0,3—01% Mn в CaF_2 методами прямого эмиссионного спектрального и титриметрического анализа. Основа для эталонов и шихта $\text{CaF}_2\text{-Mn}$ были синтезированы в одинаковых условиях и из тех же исходных веществ, так как структура полученного CaF_2 оказывает влияние на скорость испарения марганца в плазме электрической дуги и на результаты спектральных определений [3]. При титриметрическом методе анализа образцы растворялись в концентрированной серной кислоте марки «ос. ч.», в полученном растворе ионы Mn (II) окислялись персульфатом аммония до MnO_4^- и титровались затем раствором оксалата натрия [4, 5, 6]. Изуче-

ние воспроизводимости результатов спектральных и титриметрических определений Мп позволяет сделать вывод, что прямой эмиссионный спектральный анализ CaF_2 для установления относительно высоких содержаний Мп оправдывает себя как быстрый метод для получения ориентировочных результатов. Для установления точных значений содержания Мп в CaF_2 особенно в интервале концентраций 3—10% необходимо использовать титриметрический метод, воспроизводимость которого на порядок лучше.

Экспериментальная часть

А. Методика спектрального определения.

1. Приготовление эталонов. Для приготовления эталонов в качестве основы использовался чистый осажденный при смешивании растворов CaCl_2 марки «ос.ч.» и HF марки «ос.ч.». Основа для эталонов и шихта CaF_2 -Мп были синтезированы в одинаковых условиях. Высушенная после осаждения основа предварительно прокаливалась при температуре 400—500°C в муфельной печи в течение двух часов. Головные эталоны, содержащие 10,0% и 5,0% марганца, готовили путем тщательного растирания 4,154 г и 4,577 г CaF_2 соответственно с 0,846 г и 0,423 г MnF_2 «х.ч.». Остальные эталоны с содержанием Мп(II) 3,0%, 1,0%, 0,5%, 0,3% и 0,1% готовились методом разбавления предыдущего эталона с чистой основой. При работе использовалась фторопластовая посуда.

2. Спектральный анализ шихты. Анализируемые образцы шихты CaF_2 -Мп перед анализом прокаливались в муфельной печи при 400—450°C 2 часа. 40 мг анализируемых проб и эталонов ввели в кратера угольных электродов. Репродуцируе-

Таблица 1

№ образца	Найдено марганца в %	
	химическим методом	спектральным методом
1	0,32	0,38
2	0,42	0,53
3	4,77	4,30
4	2,88	3,00
5	2,62	2,65
6	3,47	3,70
7	1,48	1,30
8	2,50	2,70
9	1,31	1,40
10	1,15	0,95
11	4,83	4,95

Таблица 2

Метод анализа	Введенное содержание марганца в %	Найденное содержание в %	Характеристики определения			
			\bar{x}	R_m	S^2	$S_r = \frac{\sqrt{S^2}}{\bar{x}}$
спектральный метод	$3 \cdot 10^{-1}$	0,32 0,25 0,28 0,30 0,34	0,30	0,07	0,0012	0,12
	$5 \cdot 10^{-1}$	0,45 0,48 0,54 0,52 0,58	0,51	0,13	0,0026	0,10
	1,0	0,88 0,92 0,98 1,03 1,18	1,00	0,30	0,0136	0,12
	3,0	2,6 2,8 3,0 3,3 3,5	3,04	0,9	0,110	0,11
	5,0	4,5 5,0 5,2 5,5 5,6	5,16	1,1	0,195	0,09
	10,0	8,7 9,0 9,6 12,0 12,0	10,3	2,3	2,63	0,16
химический метод	3,0	2,96 3,01 2,97 2,99 3,03 2,94	2,98	0,09	0,0012	0,012

мые результаты получались только при употреблении фасонных электродов «ос. ч. 7-4» [7].

Режим спектрографирования: дуга переменного тока с силой

тока 12 А, время экспозиции — 30 сек. Экспонированные фотопластины марки «Репродукционные штриховые сверхконтрастные» светочувствительностью 8 ед. ГОСТа проявлялись и фиксировались. Почернение спектральных линий марганца 2914,6 А измеряли на микрофотометре МФ-4. Полученные данные представлены в таблице 1.

Б. Методика титриметрического определения. 100 мг прокаленной при 400—450°C пробы шихты $\text{CaF}_2\text{-Mn}$ вводили во фторопластовую чашку. Туда же добавляли 5 см³ концентрированной H_2SO_4 «ос. ч.» и упаривали на электроплитке до объема около 1 см³. Остаток с помощью дважды дистиллированной воды переносили в 250 см³ конические колбы, разбавляли до объема 100—120 см³ и нагревали 5 мин для растворения CaSO_4 . К охлажденному раствору была прибавлена окисляющая смесь из 2 см³ 0,5% раствора AgNO_3 «х. ч.», 1,0 см³ концентрированной H_3PO_4 «ч.» и 5,0 см³ 0,25% раствора персульфата аммония «х. ч.». Затем растворы кипятили в течение 10 мин для разложения избытка персульфата [5]. Mn (VII) оттитровывали при 70—80°C 0,0200 N раствором оксалата натрия до момента полного обесцвечивания [6].

В. Определение воспроизводимости результатов. Для установления воспроизводимости спектрального определения кратера 5 электродов наполняли одним и тем же эталоном. Спектры их снимались на одну фотопластинку в одинаковых условиях возбуждения. Так же поступили со всеми эталонами. Из полученных данных были рассчитаны среднее значение найденных количеств марганца \bar{x} ; размах варьирования R_m , дисперсия единичного результата S^2 и относительное

стандартное отклонение его $S_r = \frac{\sqrt{S^2}}{\bar{x}}$ [8]. Воспроизводимость

результатов химического анализа, при содержании 3,0% марганца и спектрального определения приведена в таблице 2.

Из таблицы видно, что величина относительного стандартного отклонения единичного результата определений находится в интервале 0,09—0,16, а при титриметрическом методе определения равна 0,012. Расхождение результатов анализов, приведенных в табл. 1, не превышает, следовательно, доверительных интервалов спектрального метода определения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Певцов Г. А., Манова Т. Г., Рагинская Л. К., Лебединская К. Л. — В сб.: Методы анализа химических реактивов и препаратов. Вып. 16, М., «Химия», 63 (1969).
2. Карпенко Л. И., Фадеева Л. А., Шевченко Л. Д. Ж. аналит. химии, **30**, 1330 (1975).
3. Gluzinska, M., Wakroj, A. Chemia Analityczna, **14**, 419 (1969).
4. Jean, M. Analytica Chimica Acta, **4**, 360 (1960).
5. Гиллебранд В. Ф., Лендаль Ф. Э., Брайт Г. А. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., «Химия», 501 (1966).
6. Крешков А. П. Основы аналитической химии. М., «Химия», 255 (1976).
7. Vesernyeyes, L. Zeitschrift für analytische Chemie, **239**, 294 (1968).
8. Бланк А. Б., Гринзайд Е. А., Каплан Б. Я. и др. Ж. аналит. химии, **30**, 2058 (1975).

DETERMINATION OF MANGANESE IN CALCIUM FLUORIDE MATRIXES USING EMISSION SPECTROSCOPY AND TITRATION WITH SODIUM OXALATE

L. Paama, H. Kuus

Summary

It has been demonstrated than there exist a good agreement between manganese concentrations in CaF_2 matrixes determined by emission spectroscopy and by titration with sodium oxalate. This statement is valid for manganese concentrations in the range 0.3—5.0% (w/w). The relative standard deviation values have been estimated as follows: for emission spectroscopy 0.09—0.16 and for titration with sodium oxalate 0.012.

СУЛЬФИДНАЯ МАССА ДЛЯ КОСВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТУМАНА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И СЕРНОГО АНГИДРИДА УНИВЕРСАЛЬНЫМ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОМ УГ-2

Х. Кокк, Ю. Аннист, М. Муст, К. Каарт, М. Риканд

Кафедра аналитической химии

Предложена сульфидная масса для косвенного определения тумана H_2SO_4 и серного ангидрида в воздухе по сероводороду универсальным газоанализатором УГ-2. Применение предложенной сульфидной массы вместе с индикаторным порошком повышенной чувствительности на сероводород позволяет выполнить анализы воздуха производственных помещений на туман H_2SO_4 и серный ангидрид в пределах 0,7—20 ПДК.

Для быстрого проведения санитарно-химических анализов воздуха в настоящее время широко применяют универсальный газоанализатор типа УГ-2, в комплект которого входят индикаторные порошки для определения свыше шестнадцати отдельных веществ [1, 2]. Однако, несмотря на острую необходимость, индикаторный порошок для определения тумана H_2SO_4 в комплекте данного газоанализатора отсутствует. Хотя и в литературе описаны две разновидности индикаторных порошков для определения тумана H_2SO_4 : порошок на основе силикагеля, флуоресцеина, бромида и бромата калия [2—4] и порошок на основе тропеолина 00 и силикагеля [5], они в комплекте газоанализатора УГ-2 не применимы.

Главными недостатками описанных в литературе индикаторных порошков на туман H_2SO_4 являются недостаточная чувствительность*, недостаточная селективность (определению тумана H_2SO_4 известными индикаторными порошками мешают SO_2 и окислы азота), зависимость результатов анализа от относитель-

* Так как предельно допустимая концентрация (ПДК) тумана H_2SO_4 1 мг/м³ и наибольший объем протягиваемого через индикаторную трубку воздуха (с помощью УГ-2) 300—400 см³, то абсолютные количества определяемой H_2SO_4 ниже 0,3 мкг.

ной влажности воздуха и степени дисперсности тумана H_2SO_4 , а также необходимость применения в индикаторных трубках ватных или других уплотняющих тампонов, которые задерживают туман H_2SO_4 и тем самым мешают его определению.

Нами найдено, что определение тумана H_2SO_4 (а также серного ангидрида) с помощью УГ-2 может быть осуществлено косвенно по сероводороду с применением сульфидных тампонов (вместо ватных) в индикаторных трубках с индикаторным порошком повышенной чувствительности для определения сероводорода [6]. Применение сульфидных тампонов устраняет мешающее действие окислов азота. С другой стороны, при применении увлажненных сульфидных тампонов устраняется зависимость результатов определения тумана H_2SO_4 от его дисперсности и относительной влажности воздуха. Увлажненные сульфидные тампоны с таким же успехом могут быть применены для определения SO_3 в воздухе.

Целью данной работы являлась разработка такой сульфидной массы, оформленные из которой тампоны обеспечивали бы необходимое уплотнение индикаторного порошка, в увлажненном виде равномерно реагировали бы с десятиными долями микрограмм тумана H_2SO_4 и SO_3 с выделением эквивалентных количеств сероводорода и равномерно распределяли бы выделенный ими сероводород по поперечному сечению индикаторной трубки (для получения контрастного окрашенного слоя при четкой границе его раздела в регистрирующем сероводородом индикаторном порошке).

Экспериментальная часть

Исследование возможностей приготовления сульфидной массы. С целью перевода тумана H_2SO_4 и SO_3 в сероводород были исследованы возможности применения для этой цели различных сульфидов (CdS , FeS , NiS , ZnS). Предварительными опытами было установлено, что наиболее подходящим для этой цели является сульфид цинка. Исследуя сульфид цинка различных марок, выяснилось, что наилучшие результаты дает препарат «для люминофоров» марки «х.ч.», выпускаемый Ленинградским заводом «Красный химик» (для приготовления сульфидной массы применяют фракцию «мелкий», т. е. сульфид цинка, предварительно просеянный через капроновое сито № 23).

Применение сульфида цинка непосредственным его введением в индикаторные трубки перед индикаторным порошком на H_2S затруднительно. Неудовлетворительные результаты были получены также при использовании отдельных патронов, наполненных сульфидом цинка или сульфидом цинка, нанесенного на различные носители (силикагель, бумажная масса и пр.). Поэтому

исследовались возможности приготовления сульфидной массы, которую можно было бы непосредственно ввести в индикаторные трубки и которая одновременно служила бы и тампоном (вместо ватного тампона). Характеристика некоторых исследованных сульфидных масс приведена в таблице.

Т а б л и ц а

Приготовление сульфидных масс для тампонов и их свойства

Примененные материалы	Методика приготовления	Примечания
Кашеобразная однородная масса, получаемая смешиванием в воде кусочков хроматографической бумаги; ZnS.	Мокрая бумажная масса смешивалась с ZnS в объемных отношениях 1:1. После этого полученная сульфидная масса высушивалась при температуре 100 °C в течение 45 минут.	При применении оформленных из данной массы тампонов длина окрашенной зоны в индикаторном порошке на H ₂ S не воспроизводится.
Те же	Мокрая бумажная масса смешивалась с ZnS в объемных отношениях 1:1. Полученная сульфидная масса вводилась в пустую индикаторную трубку и высушивалась в течение 2 часов при температуре 100 °C. От готовой высушенной массы, вынутой из индикаторной трубки, отрезались отдельные куски (тампоны) длиной 3 мм.	При применении полученных тампонов длина окрашенной зоны в индикаторном порошке на H ₂ S не воспроизводится.
Размолотый до однородной массы волокнистый асбест; ZnS.	Асбест и ZnS (в весовых отношениях 1:1) смешивались в присутствии воды до однородной массы. Полученная сульфидная масса высушивалась в течение 90 минут при температуре 100 °C.	Полученная сульфидная масса имеет однородную плотность и хорошо применима в качестве тампонов. Воспроизводимость длины окрашенной зоны в индикаторном порошке на H ₂ S хорошая. Длина окрашенной зоны зависит от содержания влаги в сульфидной массе.

Как видно из таблицы, удовлетворительные результаты были получены при приготовлении сульфидной массы на основе ZnS и размолотого асбеста. Дальнейшими исследованиями было установлено, что оптимальным весовым отношением сульфида цинка

и асбеста является 3:1. При этом для приготовления сульфидной массы на 3 г ZnS и 1 г асбеста следует брать 8 мл воды.

Выяснилось, что длина окрашенной зоны индикаторного порошка на сероводород и количество выделенного сульфидной массой H_2S в значительной степени зависят от времени высушивания и содержания остаточной влаги в сульфидной массе. При высушивании сульфидной массы до постоянного веса результаты определений зависят от относительной влажности воздуха. Было установлено, что эти зависимости устраняются при предварительном увлажнении применяемого сульфидного тампона водой. При использовании в индикаторной трубке тампона длиной около 4 мм необходимый для увлажнения объем воды составляет от 0,005 до 0,006 мл. Такой объем воды легко наносится на находящийся в индикаторной трубке тампон с помощью калиброванной капиллярной пипетки.

Для исследования степени перехода тумана H_2SO_4 и SO_3 в сероводород при использовании увлажненного тампона из сульфидной массы были поставлены опыты, в которых количества H_2SO_4 и SO_3 в паро-воздушных смесях и количества выделенного ими сероводорода определялись химическим анализом [7, 8]. Было найдено, что увлажненные тампоны из сульфидной массы выделяют сероводород в эквивалентных туману H_2SO_4 и SO_3 количествах.

Сульфидная масса для косвенного определения тумана H_2SO_4 и SO_3 по сероводороду.

А. Применяемые реагенты.

1. Вода дистиллированная (ГОСТ 3160-51).
2. Сульфид цинка безводный (ZnS) марки «х.ч.», для люминофоров (МРТУ 6-09-5889-69). Сульфидная масса готовится на основе мелкой фракции, т. е. из препарата, предварительно просеянного через капроновое сито № 23.
3. Асбест волокнистый (МРТУ 6-09-3295-66). Для получения однородной массы асбест размалывается в кофейной мельнице.

Б. Методика приготовления.

На 3 г сульфида цинка берут 1 г размолотого асбеста и 8 мл воды. Эти компоненты тщательно перемешивают до получения однородной массы. После этого полученную массу высушивают в сушильном шкафу при температуре $100^\circ C$ до постоянного веса. Во время высушивания массу периодически перемешивают. Высушенную массу сохраняют в закрытых ампулах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филянская Е. Д., Козляева Т. Н., Ворохобин И. Г. Линейно-колористический метод анализа вредных газов и паров в воздухе промышленных предприятий. М., Изд-во ВЦСПС, 1958.
2. Перегуд Е. А., Быховская М. С., Гернет Е. В. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. М., «Химия», 1970.
3. Перегуд Е. А., Степаненко Э. М., Бойнина Б. С. Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по промышленно-санитарной химии. Изд-во Ин-та гигиены труда и профзаболеваний АМН СССР, 1960, 76.
4. Быховская М. С., Гинзбург С. Л., Хализова О. Д. Методы определения вредных веществ в воздухе. М., «Медицина», 1966, 95.
5. Андронов Б. Е. Физико-химические методы исследования воздушной среды. М., Профиздат, 1961, 73.
6. Кокк Х., Аннист Ю., Каарт К., Муст М., Риканд М. (в настоящем выпуске).
7. Кокк Х. Ю., Аннист Ю. В. Гиг. и сан., № 7, 74 (1976).
8. Технические условия на методы определения вредных веществ в воздухе. М., «Химия», 1972.

A SULPHIDE-MASS FOR INDIRECT DETERMINATION OF SULPHURIC ACID FOG AND SULPHURIC ANHYDRIDE USING THE UNIVERSAL GAS ANALYSER MODEL УГ-2

H. Kokk, J. Annist, M. Must, K. Kaart, M. Rikand

Summary

A method for preparation of a sulphide-mass has been suggested. This sulphide-mass converts the sulphuric acid and SO_3 in the air into H_2S . The last compound is determined by the respective indicator tube using the universal gas analyser model УГ-2. The method proposed enables us to determine the sum of H_2SO_4 fog and SO_3 in a concentration range of 0.7—20 mg/m^3 of air.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ИНДИКАТОРНЫХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

Х. Кокк, Ю. Аннист, К. Каарт, М. Муст, М. Риканд

Кафедра аналитической химии

Разработан новый состав индикаторного порошка для определения сероводорода по реакции образования сульфида свинца, чувствительность которого при применении в стандартных трубках к универсальному газоанализатору УГ-2 0,07 мкг H_2S на 1 мм длины окрашенной зоны. Предложенный индикаторный порошок вместе с соответствующей сульфидной массой может быть применен для косвенного определения тумана H_2SO_4 и серного ангидрида в воздухе в пределах 0,7—20 ПДК.

Для определения сероводорода линейно-колористическим методом предложен ряд индикаторных порошков [1, 2]. Так как предельно допустимая концентрация (ПДК) сероводорода 10 мг/м³, то эти индикаторные порошки предназначены для регистрации относительно больших количеств этого вещества. Даже при лучших образцах [1, 2—5] их чувствительность в индикаторных трубках стандартных размеров к универсальному газоанализатору типа УГ-2 не превышает 0,25 мкг H_2S на 1 мм длины окрашенной зоны.

Как было показано [6], затруднения, связанные с применением линейно-колористического метода для определения тумана серной кислоты и серного ангидрида в воздухе, полностью устраняются при определении этих веществ косвенно по сероводороду. Однако в этом случае (при применении воздухозаборной части газоанализатора типа УГ-2 со штоком, калиброванным на 300—400 см³) чувствительность существующих индикаторных порошков на сероводород явно недостаточна. Так, при ПДК тумана H_2SO_4 и серного ангидрида 1 мг/м³ необходимый предел определения сероводорода индикаторным порошком составляет 0,1—2,1 мкг, а необходимая чувствительность индикаторного

порошка на сероводород лежит в порядке $p-0,01$ мкг на 1 мм длины окрашенной зоны.

Нами найдено, что чувствительность индикаторного порошка для определения сероводорода по реакции образования сульфида свинца может быть повышена до необходимой величины применением смешанного носителя (стеклянный и фарфоровый порошки), уменьшением нанесенных на носитель количества реагента $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}]$ и добавочного вещества (BaCl_2), а также разбавлением обработанной реактивами и высушенной массы чистым стеклянным порошком. В результате этого разработан новый состав индикаторного порошка на сероводород, который вместе с предложенной нами сульфидной массой [6] может быть применен для определения тумана H_2SO_4 и серного ангидрида в пределах 0,7—20 ПДК.

Экспериментальная часть

Исследование возможностей повышения чувствительности определения сероводорода по реакции с ацетатом свинца. Для разработки индикаторного порошка с необходимой чувствительностью было исследовано влияние ряда основных факторов на его индикационные свойства (длина окрашенной зоны, интенсивность окраски, четкость границы раздела). Исследования проводились при различных содержаниях H_2S в газовой смеси (от 0,2 до 24 мг/м³), причем газовоздушная смесь сероводорода была получена в статических условиях по известной методике [1]. Контрольный анализ газовой смеси проводился описанным в литературе методом [1, 7].

В качестве носителей были исследованы различные материалы с малоразвитой поверхностью: лабораторное стекло № 23, электротехнический фарфор с предприятий, изготавливающих фарфоровые изоляторы, а также каолин Просяновского месторождения мокрого обогащения. Для приготовления индикаторных масс применялись порошки из указанных материалов с размерами зерен от 0,15 до 0,25 мм. Были исследованы также возможности приготовления индикаторного порошка на основе смешанных носителей (стекло и фарфор в весовых отношениях 3:1, 1:1, 1:3; стекло и каолин в весовых отношениях 1:1 и пр.). Обработанные предварительно соляной кислотой (1:1 по объему) порошки смачивались 1%-ным раствором ацетата свинца (0,3 мл реактивного раствора на 1 г сухого носителя), высушивались и затем вводились в индикаторные трубки. После просасывания через них с помощью универсального газоанализатора УГ-2 300 см³ газовой смеси H_2S измерялись длины полученных окрашенных зон. Результаты этих опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость длины окрашенной зоны от применяемого носителя

Концентрация H_2S в газовой смеси, mg/m^3	Длина окрашенной зоны *, мм					
	Стекло	Фарфор	Каолин	Смеси стекла и фарфора		
				3 : 1	1 : 1	1 : 3
5,5	6	3	2	6	6	4
20	21	9	7	20	19	15
24	23	12	7	23	22	16
13	12	6	4	13	11	7
5	5	2	1	4	4	3
8,5	9	5	3	8	8	5
11	10	5	3	10	9	6

* Среднее арифметическое из трех определений.

Как видно из таблицы 1, длина окрашенной зоны при постоянной концентрации H_2S и реагента $[(CH_3COO)_2Pb]$ в значительной степени зависит от применяемого носителя. Наибольшая длина окрашенной зоны была получена при применении в качестве носителя стеклянного порошка. Однако граница раздела окрашенной зоны при применении стеклянного порошка несколько размыта. Четкая граница раздела получена при использовании фарфора и каолина. Однако длина окрашенных зон в случае применения этих материалов слишком коротка для достижения необходимой чувствительности определения H_2S . Было установлено, что длина окрашенной зоны при стеклянном порошке заметно не уменьшается, а граница раздела становится более четкой при применении в качестве носителя стеклянного порошка, смешанного с фарфором или каолином (см. табл. 1). При этом наилучшие результаты получились при использовании смеси стекла с фарфором в весовых отношениях 1 : 1.

При изучении влияния концентрации реагента было установлено, что концентрацию раствора $(CH_3COO)_2Pb$ можно уменьшить до 0,1%. Если для приготовления индикаторного порошка применять 0,1%-ный раствор реагента и смешанный носитель на основе стеклянного и фарфорового порошков, длина окрашенной зоны увеличивается приблизительно в два раза, причем граница ее раздела достаточно четкая. Уменьшение интенсивности окраски окрашенной зоны, вызванное уменьшением концентрации ацетата свинца на носителе, не вызывает дополнительных затруднений при визуальном наблюдении.

Значительное дальнейшее повышение чувствительности индикаторного порошка наблюдалось при добавлении к 0,1%-ному

раствору ацетата свинца 0,04% хлорида бария и разбавлении обработанного реактивами и высушенного индикаторного порошка чистым стеклянным порошком с размерами зерен от 0,15 до 0,25 мм в весовых отношениях 1:1. В этом случае чувствительность индикаторного порошка доходит до 0,07 мкг H_2S на 1 мм длины окрашенной зоны (0,2 мг $\text{H}_2\text{S}/\text{м}^3$ газовой смеси), причем окраска зоны имеет достаточную для визуального наблюдения интенсивность и граница ее раздела достаточно четкая.

Индикаторный порошок для определения сероводорода.

А. Применяемые реагенты и носители.

1. Вода дистиллированная (ГОСТ 3160-51).
2. Хлористый барий безводный (BaCl_2) марки «х.ч.» (ГОСТ 4108-65).
3. Ацетат свинца (II) 3-водный $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ марки «х.ч.» (ГОСТ 1027-67).
4. Реактивный раствор, содержащий 0,10% ацетата свинца с вычетом кристаллической воды и 0,04% хлористого бария.
5. Соляная кислота (HCl) марки «х.ч.» (ГОСТ 3118-67).
6. Стеклянный порошок с размерами зерен от 0,15 до 0,25 мм. Приготавливают из лабораторного стекла № 23. Стеклянный дробят в металлической ступке и затем массу просеивают через сито для выделения фракции с размерами зерен от 0,15 до 0,25 мм. Выделенную фракцию помещают в стеклянную колбу, заливают соляной кислотой (1:1 по объему) и кипятят 2 раза по 2 часа, периодически перемешивая. После этого стеклянный порошок промывают водой до полного удаления хлорид-ионов, промытый порошок помещают в воронку Бюхнера и избыток воды отсасывают водоструйным насосом. Подготовленный таким образом порошок переносят тонким слоем в фарфоровую чашку и высушивают в сушильном шкафу при температуре 100—110°C, периодически перемешивая в течение одного часа.
7. Фарфоровый порошок с размерами зерен от 0,15 до 0,25 мм. Приготавливают из черепков электротехнического фарфора. Фарфоровые черепки дробят в металлической ступке и затем массу просеивают через сито для выделения фракции с размерами зерен от 0,15 до 0,25 мм. Выделенную фракцию обрабатывают соляной кислотой и подготавливают аналогично стеклянному порошку.

Б. Методика приготовления.

Взвешивают одинаковые количества стеклянного и фарфорового порошков. Порошки тщательно перемешивают и полученный носитель смачивают реактивным раствором. На 1 г носителя берут 0,30 мл реактивного раствора. Смоченный реактивным

раствором носитель высушивают в сушильном шкафу при температуре 40—45 °С с периодическим перемешиванием. Всушивание продолжают до тех пор, пока зерна порошка не перестанут слипаться друг с другом. К высушенному порошку прибавляют такое же количество стеклянного порошка и эти компоненты тщательно перемешивают. Готовую массу сохраняют в закрытых ампулах.

Данные, полученные при калибровке предложенного индикаторного порошка на сероводород при объеме просасываемого воздуха 300 см³ (универсальный газоанализатор типа УГ-2 с индикаторными трубками стандартных размеров), приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Зависимость длины окрашенной зоны в индикаторной трубке от концентрации сероводорода

Концентрация H ₂ S в газовой смеси, мг/м ³	Длина окрашенной зоны, мм			
	Среднее арифмет. при n=3	Дисперсия S ²	Точность ± δ _{α=0,95}	Относитель- ная погреш- ность Δ, %
1,3	12,4	3,30	2,25	18,14
2,2	20,8	8,85	3,69	17,74
3,7	35,0	5,00	2,78	7,93
4,9	47,8	9,70	3,86	8,08

ЛИТЕРАТУРА

1. Филянская Е. Д., Козляева Т. Н., Ворохобин И. Г. Линейно-колористический метод анализа вредных газов и паров в воздухе промышленных предприятий. М., Изд-во ВЦСПС, 1958.
2. Перегуд Е. А., Быховская М. С., Гернет Е. В. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. М., «Химия», 1970.
3. Ratzka, E., Eibisch, H., Пат. ГДР 23747, 14. IX 1962.
4. Hesse, B., Пат. ГДР 30081, 15. VII 1964.
5. Lipinski, L., Debowski, Z., Пат. ПНР 50538, 8. I 1966.
6. Кокк Х., Аннист Ю., Муст М., Каарт К., Риканд М. (в настоящем выпуске).
7. Технические условия на методы определения вредных веществ в воздухе. М., 1972, 9.

THE IMPROVEMENT OF THE SENSIBILITY OF INDICATOR POWDER FOR DETERMINATION OF HYDROGEN SULPHIDE

H. Kokk, J. Annist, K. Kaart, M. Must, M. Rikand

Summary

The method of preparing of the indicator powder for determination of hydrogen sulphide has been presented. The powder can be used in the indicator tubes of the universal gas analyser model УГ-2. The method enables us to determine the amounts of hydrogen sulphide with the sensibility of $0.07 \mu\text{g}$ per 1 mm of the coloured zone. The indicator powder, together with a special sulphide-mass, makes possible the indirect determination of the sum of sulphuric acid fog and sulphuric anhydride in air containing 0.7—20 mg ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$) in a m^3 .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ МЕТАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Э. Микк, Х. Кокк, М. Муст, К. Каарт, Ю. Халдна

Кафедра аналитической химии

Исследованы возможности разделения метансульфоновой и серной кислот методом жидкостной осадочной хроматографии. Для количественного определения малых количеств метансульфоновой кислоты в концентрированных растворах серной кислоты разработан метод, основанный на отделении серной кислоты в виде BaSO_4 и хроматографическом определении метансульфоновой кислоты в фильтрате.

Необходимость определения малых количеств метансульфоновой кислоты в концентрированных растворах серной кислоты возникает при исследовании физико-химических свойств системы $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{H}_2\text{O}$, в частности при определении активности воды в этой системе изопиестическим методом [1], с применением в качестве растворов сравнения концентрированных растворов H_2SO_4 .

В литературе [2] описан метод хроматографического разделения моно- и дисульфоновых кислот, который применим для разделения этих кислот и от серной кислоты. Однако указанный метод предполагает применение в качестве элюента растворов сложного состава, поэтому отсутствует возможность использования простого детектора (детектор по электропроводности) для непрерывного анализа элюата. Другие известные методы определения метансульфоновой кислоты [3] не применимы при малых ее концентрациях, а разработка подходящего метода на основе известных качественных реакций и химических методов отделения $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ [4—8], по-видимому, невозможна.

В качестве основы для разработки метода определения малых количеств метансульфоновой кислоты в концентрированных растворах H_2SO_4 была выбрана колоночная жидкостная хроматография с непрерывным анализом элюата с помощью детектора по электропроводности. При этом исследованы возможности варианта осадочной хроматографии (H_2SO_4 осаждают в колонке в виде PbSO_4) и возможности ионообменного перевода метансульфоната бария в $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (после отделения H_2SO_4 в виде сульфата бария). В результате этого разработан метод определения $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ в концентрированных растворах H_2SO_4 с относительным пределом обнаружения $1,6 \cdot 10^{-2}\%$ и с относительной погрешностью, не превышающей 17% .

Экспериментальная часть

Описание хроматографической установки. Схема установки приведена на рис. 1. Подвижная фаза (дистиллированная вода) из резервуара 1 (делительная воронка объемом 2 дм^3), снабженная специальной пробкой 2 для ввода жидкой фазы и уравнивания давления, поступает в хроматографическую колонку 3 и через нее в кондуктометрическую ячейку.

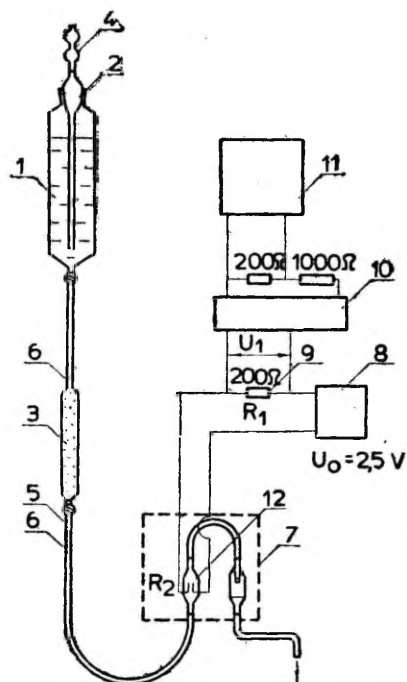


Рис. 1. Схема хроматографической установки: 1 — резервуар; 2 — пробка резервуара; 3 — колонка; 4 — трубка для очистки лабораторного воздуха; 5 — заменяемые капилляры; 6 — резиновые трубки для ввода проб; 7 — кондуктометрическая ячейка; 8 — мультивибратор; 9 — низкоомное сопротивление; 10 — милливольтметр ВЗ-42; 11 — самописец EZ-8.

Очистка лабораторного воздуха осуществляется путем применения хлоркальциевой трубки 4, заполненной натронной известью и кусками KOH. Регулировка скорости потока жидкой фазы проводится с помощью заменяемых капилляров 5. Анализируемая проба (смесь кислот) в виде раствора объемом 0,6 см³ вводится в систему медицинским шприцем (емкостью 1,0 см³). Для этой цели поток жидкой фазы направляется через резиновые трубки 6, установленные перед и после хроматографической колонки.

Кондуктометрическая ячейка 7 применяется вместе с мульти-вибратором 8, соединенным последовательно с кондуктометрической ячейкой и дополнительным низкоомным сопротивлением 9, стандартным милливольтметром (ВЗ-42) 10 и самописцем (EZ-8) 11. В кондуктометрической ячейке применяются платиновые электроды 12 диаметром 0,8 мм. Постоянная ячейки 0,51 см⁻¹. Сопротивление ячейки R₂ значительно выше, чем сопротивление R₁. Для совмещения отклонений милливольтметра со шкалой самописца к последнему подается сигнал с делителя напряжения (сопротивления 200 и 1000 Ω).

При измерениях регистрируется изменение напряжения ΔU₁ на сопротивлении R₁ в зависимости от содержания кислоты в подвижной фазе. При R₂ ≫ R₁ ΔU₁ выражается следующим уравнением:

$$\Delta U_1 \approx U_0 \cdot R_1 \cdot \frac{10^{-3} \cdot \lambda \cdot \Delta c}{k},$$

где U₀ — напряжение на выходе мультвибратора;
 R₁ — величина дополнительного к кондуктометрической ячейке сопротивления;
 λ — эквивалентная электропроводимость определяемой кислоты;
 k — постоянная кондуктометрической ячейки и
 √Δc — изменение концентрации кислот.

Как видно из приведенного уравнения, изменение напряжения U₁ при некоторых допущениях находится в линейной зависимости от изменений концентрации кислот в подвижной фазе.

Работа кондуктометрической ячейки с описанной схемой регистрации проверялась с помощью растворов CH₃SO₃H и H₂SO₄ известной концентрации, которые при различных скоростях подвижной фазы и чувствительности милливольтметра вводились в подвижную фазу после хроматографической колонки (объем введенных проб 0,6 см³). Мерой концентрации кислот в подвижной фазе была взята высота пиков на ленте самописца EZ-8. Некоторые из полученных графиков приведены на рис. 2.

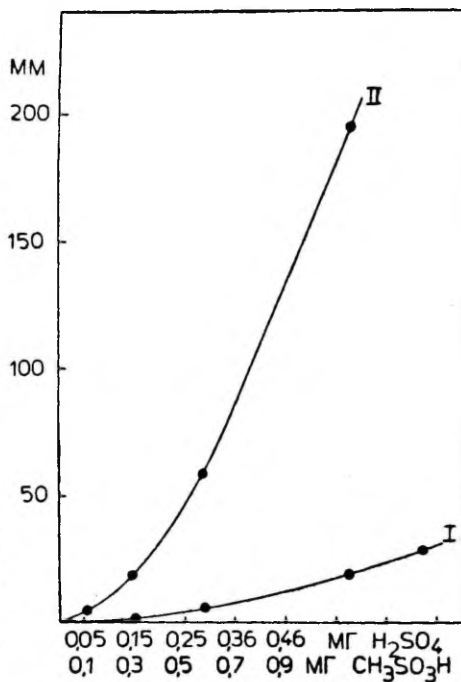


Рис. 2. Зависимости высот пиков на ленте EZ-8 от содержания введенных в подвижную фазу кислот: I — скорость подвижной фазы $3,5 \text{ см}^3/\text{мин}$, чувствительность милливольтметра 100 мв; II — та же, 30 мв.

Исследование возможностей осаждения H_2SO_4 в хроматографической колонке. Для отделения серной кислоты от определяемой метансульфоновой кислоты были исследованы некоторые возможности применения осадочной хроматографии. Удовлетворительные результаты были получены путем применения в хроматографической колонке наполнителя, приготовленного по следующей методике.

Хроматографический носитель ИНЗ-600 (0,25—0,50 мм) тщательно промывают дистиллированной водой с декантированием. После отливания последней порции воды носитель обрабатывают 10%-ным раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при нагревании на водяной бане в течение 30 минут. На 10 г носителя берут 30 см^3 10%-ного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Обработанный носитель отделяют фильтрованием и высушивают. К сухому порошку наливают разбавленный в объемных отношениях 1:1 водный раствор аммиака (35 см^3 на 10 г порошка), тщательно перемешивают и вымывают излишек аммиака водой. Полученным таким образом наполнителем заполняют хроматографическую колонку диаметром 10 мм до высоты слоя 18 см.

Было найдено, что такая колонка полностью задерживает умеренные количества H_2SO_4 , в то время как малые количества $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ в виде сульфоната свободно ее проходят. При этом

предел обнаружения $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ заметно не увеличивается. Применение такой колонки целесообразно, если количества H_2SO_4 в анализируемых пробах не превышают десятикратных количеств определяемой $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Определение малых количеств $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ в концентрированных растворах H_2SO_4 . Отделение больших количеств H_2SO_4 из анализируемой смеси целесообразно провести ее осаждением в виде BaSO_4 . Предварительными опытами было установлено, что в этом случае наилучшие результаты дает применение в хроматографической колонке катионита КУ-2 в H^+ -форме. При высоте слоя данного наполнителя 18 см, малые количества метансульфоната бария в фильтрате полностью превращаются в $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, которая лучше регистрируется описанным кондуктометрическим детектором. Для полного удаления сульфат-ионов из фильтрата необходимо его дополнительное выпаривание досуха и выщелачивание метансульфоната бария из сухого остатка.

А. Применяемые реагенты.

1. Вода дистиллированная. Применяется в качестве подвижной фазы и для приготовления необходимых растворов.

2. Катионит КУ-2 в H^+ -форме. Подготавливается по методике, описанной в [9].

3. Стандартный раствор метансульфоновой кислоты с концентрацией 0,200 мг $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{см}^3$. Приготавливают разбавлением 0,1 М раствора, точную концентрацию которого определяют титрованием с раствором буры в присутствии метилового оранжевого. В качестве исходного раствора $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ применяют препарат марки «ч.» (МРТУ 6-09-4923-68).

4. Окись бария марки «ч. д. а.» (ГОСТ 10203-62).

5. Индикатор фенолфталеин (0,1%-ный раствор в этиловом спирте).

6. Серная кислота марки «х. ч.» (ГОСТ 4204-66).

Б. Методика определения.

В коническую колбу емкостью 100 см^3 взвешивают 1,00 г анализируемой пробы серной кислоты и прибавляют 25 см^3 воды. При построении калибровочного графика в прибавляемую воду предварительно вводят 1,0; 1,5; 2,5; 5,0; 7,5; 12,5; 16,5 и 20,0 см^3 стандартного раствора $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$. К анализируемому раствору добавляют каплю раствора фенолфталеина и по маленьким порциям твердого BaO до появления окраски индикатора. Раствор вместе с осадком нагревают на водяной бане и отделяют осадок фильтрованием. Осадок промывают несколькими миллилитрами воды и фильтрат вместе с промывной водой выпаривают досуха. Сухой остаток обрабатывают 2 см^3 воды, которую после

этого переносят в центрифужную пробирку и центрифугируют. 0,6 см³ центрифугата с помощью медицинского шприца вводят в подвижную фазу перед хроматографической колонкой. Калибровочный график (рис. 3) строят согласно методике определения.

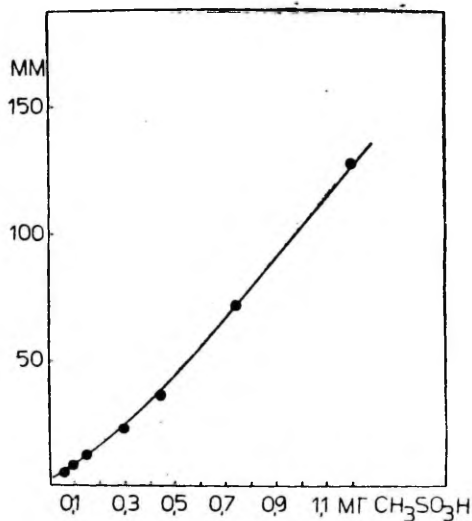


Рис. 3. Калибровочный график для определения $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$: скорость подвижной фазы 3,5 см³/мин; чувствительность милливольтметра 30 мв.

Некоторые результаты определения $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ в концентрированной H_2SO_4 приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Введено $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, мг	Найдено $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, мг (при $n=5$)				
	Среднее значение, \bar{q}	Дисперсия, V	Стандартное отклонение, S	Границы доверительного интервала, $\pm t_{0,95k} \cdot S_{\bar{q}}$	Относительная погрешность, %
0,16	0,16	0,00055	0,024	0,027	16,8
2,5	2,5	0,008	0,089	0,11	4,4
4,0	4,0	0,014	0,12	0,14	3,5

ЛИТЕРАТУРА

1. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М., «Химия», 1976, 487.
2. Scoggins M. W., Miller J. W., Anal. Chem., **40**, 1155 (1968).
3. Черонис Н. Д., Ма Т. С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М., «Химия», 1973, 310.
4. Latimer, P. H., Bost, R. W., J. Am. Chem. Soc., **59**, 2500 (1937).
5. Файгль Ф. Капельный анализ органических веществ. М., «Госхимиздат», 1962, 333.
6. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. 2. Методы анализа. М., «Госхимиздат», 1963, 609.
7. Тиёхиро К., Мицуо Т., Масаёсу Н., Кандзи К., Каору М. Яп. пат., кл. 16C711, (CO7c143/24), № 494586.
8. Fritz, J. S., Gillette, R. K., Веуерман, D. R. Пат. США, кл. 260-505 P, (CO7c143/24), № 3719703.
9. Ольшанова К. М., Потапова М. А., Копылова В. Д., Морозова Н. М. Руководство по ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии. М., «Химия», 21 (1965).

DETERMINATION OF SMALL AMOUNTS OF METHANESULPHONIC ACID IN AQUEOUS SULPHURIC ACID SOLUTIONS

E. Mikk, H. Kokk, M. Must, K. Kaart, Ü. Haldna

Summary

A method for the determination of low concentrations (0.4—0.016% w/w) of methane sulphononic acid in aqueous sulphuric acid solutions is presented. Sulphate ions were precipitated by adding BaO in small excess and after that methane sulphonate ions in the solution were determined using a ion chromatograph (cationite in H-form) with a conductometric detector.

КРИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА В МОНОГИДРАТЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ. УРАВНЕНИЕ КРИОСКОПИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ДЛЯ СОЛЕЙ ТИПА $MHSO_4$

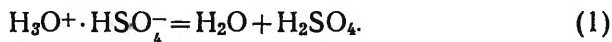
Ю. Халдна, А. Аниальг

Кафедра аналитической химии

Выведено приближенное уравнение, описывающее зависимость i -фактора Вант-Гоффа от концентрации соли типа $MHSO_4$, добавленной к моногидрату серной кислоты и от числа сольватации катиона M^+ ионами бисульфата.

В данной работе приведен вывод приближенного уравнения для интерпретации понижения температуры замерзания Θ моногидрата серной кислоты МГСК под действием добавок типа $MHSO_4$, где M^+ — однозарядный катион. Аналогичное уравнение, не учитывающее специфической сольватации катиона M^+ , выведено в работе [1]. При этом допускалось, что:

1. Жидкий МГСК состоит из H_2O , H_2SO_4 , H_3O^+ , HSO_4^- и ионных пар $H_3O^+ \cdot HSO_4^-$, обозначенных через γ [2, 3], между которыми существуют равновесия



с константами равновесия

$$K_1 = \frac{y_{H_2O} \cdot y_{H_2SO_4}}{y_{\gamma}} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{y_{H_3O^+} \cdot y_{HSO_4^-}}{y_{\gamma}} \quad (4)$$

где y — мольные доли соответствующих частиц. В случае добавления к МГСК небольших количеств MHSO_4 величины K_1 и K_2 постоянные [4].

2. Наблюдаемое снижение температуры затвердения МГСК дается уравнением [5].

$$\Theta = -K_x \ln \frac{y_r}{y_r^0}, \quad (5)$$

где y_r^0 и y_r — реальные мольные доли ионных пар $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ в чистом и в рассматриваемом растворе соответственно; K_x — криоскопическая постоянная МГСК в шкале мольных долей. В работе [4] показано, что

$$K_x = 17,228 K_m \frac{y_r^0 \cdot W}{1 + y_r^0}, \quad (6)$$

где K_m — криоскопическая постоянная МГСК в шкале моляльностей ($K_m = 3,94$ [6]) и

$$W = 1 + \frac{\sqrt{K_1} + \sqrt{K_2}}{\sqrt{y_r^0}}. \quad (7)$$

При небольших концентрациях растворенной соли MHSO_4 ($m_s \leq 0,3$ моль/кг) уравнение (5) в первом приближении можно записать в виде [1].

$$\Theta = -K_x \frac{\Delta}{y_r^0}, \quad (8)$$

где

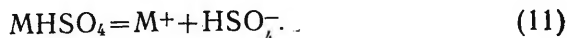
$$\Delta = y_r - y_r^0$$

Исходя из этих предложений, кажущееся число частиц i , образовавшихся из одной молекулы добавки MHSO_4 , дается в виде уравнения:

$$i = \frac{\Theta}{K_m \cdot m_s} = - \frac{W \cdot \Delta}{(1 + y_r^0) x_s}, \quad (10)$$

где x_s — стехиометрическая мольная доля добавки MHSO_4 .

Допустим, что в МГСК MHSO_4 полностью диссоциирует на ионы



и образовавшийся катион сольватируется

$$M^{+} + r HSO_4^{-} = [M(HSO_4)_r]^{(r-1)-}. \quad (12)$$

Суммируя (11) и (12), получим:

$$MHSO_4 + (r-1) HSO_4^{-} = [M(HSO_4)_r]^{(r-1)-}. \quad (13)$$

Принимая уравнение (13) за основу, приступим к выводу зависимости i (10) от концентрации добавки $MHSO_4$ m_s . Для этого запишем уравнения материального баланса на 1 кг МГСК для частиц, содержащих воды

$$m_{H_2O} + m_{H_2SO_4} + m_r = N. \quad (14)$$

и серы

$$m_{H_2SO_4} + m_{HSO_4^{-}} + m_r + r m_s = N + m_s, \quad (15)$$

где m_{H_2O} , $m_{H_2SO_4}$, $m_{H_2SO_4^*}$, $m_{HSO_4^{-}}$ — равновесные концентрации соответствующих частиц (моль/кг МГСК) после добавления $MHSO_4$; концентрация ионных пар $m_{H_2SO_4^* \cdot HSO_4^{-}}$ в жидкой фазе обозначена через m_r (моль/кг МГСК); $N=8,614$ стехиометрическая молярная концентрация воды или серной кислоты в чистом МГСК.

Для перехода к реальным молярным долям компонентов среды пользуемся уравнением

$$y_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad (16)$$

где m_i — молярная концентрация i -того компонента; $\sum m_i$ — суммарная молярная концентрация частиц на 1 кг МГСК.

Величину $\sum m_i$ получим в результате сложения уравнений (14) и (15)

$$\sum m_i = 2N - (r-2)m_s - m_r. \quad (17)$$

Подставив (17) в (16), получим

$$y_i = \frac{m_i}{2N - (r-2)m_s - m_r}. \quad (18)$$

из (18) легко получается для ионных пар

$$m_r = [2N - (r-2)m_s] \frac{y_r}{1 + y_r}. \quad (19)$$

Подставив (19) в (18), получим

$$y_1 = \frac{m_1(1+y_r)}{2N - (r-2)m_s}, \quad (20)$$

отсюда реальная мольная доля добавки

$$y_s = \frac{m_s(1+y_r)}{2N - (r-2)m_s}. \quad (21)$$

Уравнение (21) можно переписать в виде

$$y_s = (1+y_r)x_s, \quad (22)$$

где x_s — стехиометрическая мольная доля добавки $MHSO_4$.

$$x_s = \frac{m_s}{2N - (r-2)m_s}. \quad (23)$$

В результате добавления $MHSO_4$ мольные доли компонентов жидкого МГСК меняются так, что

$$u_{H_2O} + u_{H_2SO_4} + u_{H_3O^+} + u_{HSO_4^-} + y_{[M(HSO_4)_r]}(r-1) = 1. \quad (24)$$

Для определения величины Δ (9), характеризующей уменьшение y_r под действием добавленной к МГСК $MHSO_4$, выражаем сумму (24) через x_s и y_r .

Комбинируя (22) и (23) и учитывая, что $m_{[M(HSO_4)_r]}(r-1) = m_s$ получим

$$y_{[M(HSO_4)_r]}(r-1) = (1+y_r)x_s. \quad (25)$$

Для замены членов u_{H_2O} и $u_{H_2SO_4}$ в (24) учитываем, что $u_{H_2O} = u_{H_2SO_4}$, это и в том случае, если равновесие ионизации будет сдвинуто в результате повышения концентрации бисульфат ионов. Пользуясь уравнением (3), получим

$$u_{H_2O} + u_{H_2SO_4} = 2\sqrt{K_1 y_r}. \quad (26)$$

Для замены членов $u_{H_3O^+}$ и $u_{HSO_4^-}$ в (24) напомним уравнение баланса зарядов

$$m_{H_3O^+} = m_{HSO_4^-} + (r-1)m_s, \quad (27)$$

что в мольных долях выражается уравнением

$$u_{H_3O^+} = u_{HSO_4^-} + (r-1)y_s. \quad (28)$$

Из уравнений (4) и (28) получим

$$y_{H_2O} + y_{HSO_4^-} = 2\sqrt{0,25(\gamma - 1)^2(1 + y_\gamma)^2 x_s^2 + K_2 y_\gamma}. \quad (29)$$

Величина y_γ в (24) может быть выражена через y_γ^0 , Δ , K_1 и K_2

$$y_\gamma = 1 - 2\sqrt{K_1 y_\gamma^0} - 2\sqrt{K_2 y_\gamma^0} + \Delta. \quad (30)$$

Подставляя (25), (26), (29), (30) и (7) в уравнение (24), получим в первом приближении

$$\Delta = \frac{(1 + y_\gamma^0) x_s}{W} - \frac{(\gamma - 1)^2}{4\sqrt{K_2}} \cdot \frac{(1 + y_\gamma)^2 x_s^2}{\sqrt{y_\gamma^0} \cdot W}. \quad (31)$$

Из уравнений (10) и (31) следует

$$i = 1 + \frac{(\gamma - 1)^2}{4\sqrt{K_2}} \cdot \frac{(1 + y_\gamma^0) x_s}{\sqrt{y_\gamma^0}}. \quad (32)$$

В работе [1] показано, что

$$\frac{1 + y_\gamma^0}{\sqrt{y_\gamma^0}} = \frac{17,228 \sqrt{K_1}}{m_{H_2SO_4}^0}, \quad (33)$$

где $m_{H_2SO_4}^0$ — концентрация недиссоциированной серной кислоты в чистом МГСК (моль/кг).

Кроме того, за x_s можно брать его приближенное значение

$$x_s = \frac{m_s}{2N}. \quad (34)$$

Подставляя (33) и (34) в (32), получим уравнение для кажущейся числа частиц

$$i = 1 + \frac{(\gamma - 1)^2}{4m_{HSO_4^-}^0} m_s, \quad (35)$$

где γ — число сольватации катиона M^+ ; $m_{HSO_4^-}^0$ — концентрация бисульфат ионов в чистом МГСК. По спектрам КР в работе [2] получено $m_{HSO_4^-}^0 = 5,21$ моль/кг.

Из (35) видно, что экспериментально определяемые значения i (10) в первом приближении должны обнаруживать линейную зависимость от концентрации добавки MHSO_4 . Наклон этой зависимости определяется числом сольватации катиона M^+ и значением $m_{\text{HSO}_4^-}^0$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Халдна Ю. Л. Реакционная способность органических соединений. **10**, 4(38), 1051, (1973).
2. Майоров В. Д., Либрович Н. Б. Ж. физ. химии, **47**, 1752, (1973).
3. Зарахани Н. Г., Либрович Н. Б. Ж. физ. химии, **45**, 1733, (1971).
4. Халдна Ю. Л. Реакционная способность органических соединений, **10**, 4(38), 1043, (1973).
5. Акопян А. А. Химическая термодинамика. М., «Высшая школа», 1963, 396.
6. Тамме М. Э.-Э., Халдна Ю. Л. Реакционная способность органических соединений. **8**, 1(27), 247, (1971).

KRYOMETRISCHE ANALYSEN METHODE IN MONOHYDRAT DER SCHWEFELSAURE. DIE GLEICHUNG DES KRYOSKOPISCHEN EFFEKTS FÜR DIE SALZE MHSO_4

Ü. Haldna, A. Anijalg

Zusammenfassung

In dieser Mitteilung wurde eine Gleichung abgeleitet, die für die Beschreibung der Gefrierpunktserniedrigung des Monohydrates der Schwefelsäure unter Einfluss der Salze des Typus MHSO_4 verwendbar ist. Aus der gewonnenen Gleichung ergibt sich, dass in der ersten Näherung experimentell bestimmbarer van't Hoff Faktor i in linearer Abhängigkeit von der Konzentration des zugegebenen Salzes ist. Die Steigung der Geraden in den Koordinaten i und molaler Konzentration des Salzes ist eine Funktion von der Solvatationszahl des Kations M und der Konzentration der HSO_4^- Ionen in reinem flüssigen Monohydrat der Schwefelsäure.

КРИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА В МОНОГИДРАТЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ. УРАВНЕНИЕ КРИОСКОПИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ДЛЯ СОЛЕЙ ТИПА M_2SO_4

Ю. Халдна, А. Аниьяльг

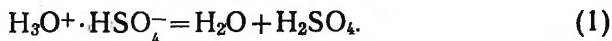
Кафедра аналитической химии

Выведено приближенное уравнение, описывающее зависимость i -фактора Вант-Гоффа от концентрации соли типа M_2SO_4 , добавленной к моногидрату серной кислоты и от числа сольватации катиона M^+ ионами бисульфата.

В данной работе приведен вывод приближенного уравнения для интерпретации понижения температуры замерзания Θ моногидрата серной кислоты МГСК под действием добавок типа M_2SO_4 , где M^+ — однозарядный катион. При этом допускалось, что:

1. Жидкий МГСК состоит из H_2SO_4 , H_2O , HSO_4^- , H_3O^{+} и ионных пар $H_3O^{+} \cdot HSO_4^-$, обозначенных через r [1, 2].

2. В жидком МГСК имеют место равновесия



с константами равновесия

$$K_1 = \frac{y_{H_2O} \cdot y_{H_2SO_4}}{y_r}. \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{y_{H_3O^{+}} \cdot y_{HSO_4^{-}}}{y_r}, \quad (4)$$

где y — мольные доли соответствующих частиц. В случае добавления к МГСК небольших количеств M_2SO_4 величины K_1 и K_2 постоянные [3].

3. Наблюдаемое снижение температуры затвердения МГСК дается уравнением [4].

$$\Theta = -K_x \ln \frac{y_r}{y_r^0}, \quad (5)$$

где y_r^0 и y_r — реальные молярные доли ионных пар $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ в чистом МГСК и в рассматриваемом растворе соответственно; K_x — криоскопическая постоянная в шкале молярных долей. В работе [3] показано, что

$$K_x = 17,228 K_m \frac{y_r^0 \cdot W}{1 + y_r^0}, \quad (6)$$

где K_m — криоскопическая постоянная в шкале моляльностей ($K_m = 3,94$ [5]) и

$$W = 1 + \frac{\sqrt{K_1} + \sqrt{K_2}}{\sqrt{y_r^0}}. \quad (7)$$

При небольших количествах растворенной соли M_2SO_4 ($m_s \leq 0,3$ моль/кг) уравнение (5) в первом приближении можно записать в виде [6].

$$\Theta = -K_x \frac{\Delta}{y_r^0}, \quad (8)$$

где

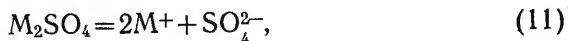
$$\Delta = y_r - y_r^0 \quad (9)$$

Исходя из этих предположений, кажущееся число частиц i , образовавшихся из одной молекулы добавки M_2SO_4 , дается уравнением

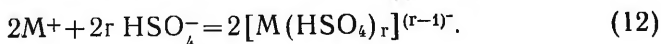
$$i = \frac{\Theta}{K_m \cdot m_s} = - \frac{W \cdot \Delta}{(1 + y_r^0) x_s}. \quad (10)$$

где x_s — стехиометрическая молярная доля M_2SO_4 .

Допустим, что в МГСК M_2SO_4 полностью диссоциирует на ионы



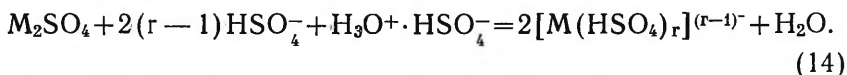
которые взаимодействуют с компонентами среды



и



суммируя уравнения (11) — (13) получим



Принимая уравнение (14) за основу, приступим к выводу зависимости i (10) от концентрации соли M_2SO_4 m_s . Для этого запишем уравнения материального баланса на 1 кг МГСК для частиц, содержащих воду

$$m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{H}_3\text{O}^+} + m_\gamma = N \quad (15)$$

и серу

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} + m_{\text{HSO}_4^-} + m_\gamma + 2\gamma m_s = N + m_s \quad (16)$$

где $m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, $m_{\text{H}_2\text{O}}$, $m_{\text{HSO}_4^-}$, $m_{\text{H}_3\text{O}^+}$ — равновесные концентрации соответствующих частиц (моль/кг МГСК) после добавления M_2SO_4 ; концентрация ионных пар $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{HSO}_4^-$ в жидкой фазе обозначена через m_γ (моль/кг МГСК); $N=8,614$ — стехиометрическая моляльная концентрация воды или серной кислоты в чистом МГСК.

Для перехода к реальным мольным долям компонентов среды пользуемся уравнением

$$y_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad (17)$$

где m_i — моляльная концентрация i -того компонента; $\sum m_i$ — суммарная моляльная концентрация частиц в 1 кг МГСК.

Величину $\sum m_i$ получим в результате сложения уравнений (15) и (16)

$$\sum m_i = 2N - (2\gamma - 3)m_s - m_\gamma \quad (18)$$

Подставив (18) в (17) получим

$$y_i = \frac{m_i}{2N - (2\gamma - 3)m_s - m_\gamma} \quad (19)$$

Принимая $i=\gamma$, уравнение (19) можно решить относительно концентрации ионных пар

$$m_\gamma = [2N - (2\gamma - 3)m_s] \frac{y_\gamma}{1 + y_\gamma} \quad (20)$$

Подставив (20) в (19) получим

$$y_1 = \frac{m_1(1+y_r)}{2N - (2\Gamma - 3)m_s} \quad (21)$$

откуда реальная мольная доля добавки

$$v = \frac{m_s(1+y_r)}{2N - (2\Gamma - 3)m_s} \quad (22)$$

Уравнение (22) можно переписать в виде

$$y_s = (1+y_r)x_s, \quad (23)$$

где

$$x = \frac{m_s}{2N - (2\Gamma - 3)m_s} \quad (24)$$

В результате добавления M_2SO_4 реальные мольные доли компонентов жидкого МГСК меняются, и это происходит так, что их сумма по-прежнему равняется единице:

$$u_{H_2O} + u_{H_2SO_4} + u_{H_2O} + u_{HSO_4^-} + y_r + y_{[M(HSO_4)_r]}^{(r-1)} = 1. \quad (25)$$

Для определения величины Δ (9), характеризующей уменьшение y_r под действием добавленной к МГСК M_2SO_4 , выражаем сумму (25) через x_s и y_r .

Комбинируя (23) и (24) и учитывая, что $m_{[M(HSO_4)_r]}^{(r-1)} = 2m_s$, получим

$$y_{[M(HSO_4)_r]}^{(r-1)} = 2(1+y_r)x_s. \quad (26)$$

Для замены членов u_{H_2O} и $u_{HSO_4^-}$ в уравнении (25) напишем баланс зарядов

$$m_{H_2O} = m_{HSO_4^-} + (\Gamma - 1)m_{[M(HSO_4)_r]}^{(r-1)}, \quad (27)$$

что в мольных долях выражается уравнением

$$u_{H_2O} = u_{HSO_4^-} + (\Gamma - 1)y_{[M(HSO_4)_r]}^{(r-1)}. \quad (28)$$

Из уравнений (4) и (28) получим

$$u_{H_2O} + u_{HSO_4^-} = 2\sqrt{(\Gamma - 1)^2(1+y_r)^2x_s^2 + K_2y_r}. \quad (29)$$

Для замены y_{H_2O} и $y_{H_2SO_4}$ в (25) пользуемся уравнениями (15), (16) и (27)

$$y_{H_2SO_4} = y_{H_2O} + 0,5y_{[M(HSO_4)_r]}^{(r-1)}. \quad (30)$$

Из уравнений (3) и (30) получим

$$y_{H_2O} + y_{H_2SO_4} = 2\sqrt{0,25(1+y_r)^2x_s^2 + K_1y_r}. \quad (31)$$

Величина y_r в (25) может быть выражена через y_r^0 , Δ , K_1 и K_2

$$y_r = 1 - 2\sqrt{K_1y_r^0} - 2\sqrt{K_2y_r^0} + \Delta. \quad (32)$$

Подставляя (26), (29), (31), (32) и (7) в уравнение (25), получим в первом приближении

$$\Delta = -\frac{2(1+y_r^0)x_s}{W} - \left[\frac{(r-1)^2}{\sqrt{K_2}} - \frac{1}{4\sqrt{K_1}} \right] \frac{(1+y_r)^2x_s^2}{W \cdot \sqrt{y_r^0}}. \quad (33)$$

Из уравнений (10) и (33) следует, что

$$i = 2 + \left[\frac{(r-1)^2}{\sqrt{K_2}} + \frac{1}{\sqrt{K_1}} \right] \frac{(1+y_r^0)x_s}{\sqrt{y_r^0}}. \quad (34)$$

В работе [3] показано, что

$$\frac{1+y_r^0}{\sqrt{y_r^0}} = \frac{17,228\sqrt{K_1}}{m_{H_2SO_4}^0}. \quad (35)$$

где $m_{H_2SO_4}^0$ — концентрация недиссоциированной серной кислоты в чистом МГСК (моль/кг).

Кроме того, за x_s можно брать его приближенное значение

$$x_s = \frac{m_s}{2N}. \quad (36)$$

Подставляя теперь (35), (36) в (34), получим уравнение для кажущегося числа частиц

$$i = 2 + \left[\frac{(r-1)^2}{m_{H_2SO_4}^0} + 0,28 \right] m_s, \quad (37)$$

где g — число сольватации катиона M^+ ; $m_{HSO_4^-}^0$ — концентрация бисульфат ионов в чистом МГСК. По спектрам КР в работе [1] получено $m_{HSO_4^-}^0 = 5,21$ моль/кг.

Из (37) видно, что экспериментально определяемые значения i (10) в первом приближении должны обнаружить линейную зависимость от концентрации добавки M_2SO_4 . Наклон этой зависимости определяется числом сольватации g катиона M^+ и значением $m_{HSO_4^-}^0$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Майоров В. Д., Либрович Н. Б. Ж. физ. химии, **47**, 1752, (1973).
2. Зарахани Н. Г., Либрович Н. Б. Ж. физ. химии, **45**, 1733, (1971).
3. Халдна Ю. Л. Реакционная способность органических соединений. **10**, 4(38), 1043, (1973).
4. Халдна Ю. Л. Реакционная способность органических соединений. **10**, 4(38), 1051, (1973).
5. Акопян А. А. Химическая термодинамика. М., «Вышая школа», 1963.
6. Халдна Ю. Л., Куура Х. И. Реакционная способность органических соединений. **10**, 2(36), 341, (1973).

KRYOMETRISCHE ANALYSEN-METHODE IM MONOHYDRAT DER SCHWEFELSAÜRE. DIE GLEICHUNG DES KRYOSKOPISCHEN EFFEKTS FÜR DIE SALZE M_2SO_4

Ü. Haldna, A. Anijalg

Zusammenfassung

In dieser Mitteilung wurde eine Gleichung abgeleitet, die für die Beschreibung der Gefrierpunktserniedrigung des Monohydrates der Schwefelsäure unter Einfluss der Salze des Typus M_2SO_4 verwendbar ist. Aus der gewonnenen Gleichung ergibt sich, dass in der ersten Näherung experimentell bestimmbarer van't Hoff Faktor i in linearer Abhängigkeit von der Konzentration des zugegebenen Salzes ist. Die Steigung der Geraden in den Koordinaten i und molaler Konzentration des Salzes ist eine Funktion von der Solvatationszahl des Kations M und der Konzentration der HSO_4^- Ionen in reinem flüssigen Monohydrat der Schwefelsäure.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОКТАМИДА (ВИТАМИНА N) В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ

И. Крузе

Кафедра фармации

Изучено полярографическое поведение тиоктамида. Четкие волны получены в интервале pH 3,0—10,0. При pH 7,0 $E_{1/2} = -0,69$ в (по отношению к нас. к. э.). Разработана методика количественного определения тиоктамида в многокомпонентных витаминных препаратах на фоне водного раствора фосфатного буфера pH 6,8 с добавкой 20% диметилформамида. Относительная ошибка метода не превышает $\pm 2,1\%$.

Тиоктамид (амид тиоктовой кислоты или амид липоевой кислоты) — амид 1,2-дителиолан-3-валериановой кислоты часто применяется в качестве одного из компонентов в поливитаминных препаратах [1, 2].

Известно, что большинство S-S связей в циклических полисульфидных препаратах восстанавливается на ртутном капельном электроде [3, 4].

Целью настоящей работы было полярографическое исследование тиоктамида и разработка надежной методики его определения в сложных лекарственных формах.

Экспериментальная часть

Для определений использовали полярограф Polarecord E 261 R, приспособление для переменного тока Polarecord AC-Modulator E 393 и штатив с ячейками, электродами и с устройством для регулирования периода капания ртути Polargraphierstand E 354 S (Metrohm AG, Herisau, Швейцария), инфракрасный спектрофотометр Unicam SP 1000 (Pye Unicam Ltd., Англия) и pH-метр Radiometer Copenhagen PHM 28. В ка-

честве ртутного капельного электрода использовали электрод с принудительным отрывом капель ($m=3,35$ мг/сек., $t=0,25$ сек., $K_c=1,78$ мг^{2/3}·сек.^{-1/2}), высота ртутного резервуара 60 см. Все полярографические определения проводились в термостатированных растворах с постоянной температурой $+25^\circ \pm 0,1^\circ$.

Стандартный препарат Thiocetamidum фирмы Orion Oy, Финляндия. Качественный анализ стандартного препарата проводили при помощи спектрофотометрии в инфракрасной области. ИК-спектр тиоктамида снимали с помощью пастилочной техники с бромидом калия. Калия бромид для спектроскопии, остальные реактивы марки «ч. д. а.».

Поскольку тиоктамид нерастворим в воде, было проведено определение его растворимости в неводных растворителях. Наиболее эффективным растворителем оказался диметилформамид. Полученный раствор хорошо смешивается с водой и с буферными растворами.

Полярографическое поведение тиоктамида изучалось на разных фонах в широком диапазоне pH. Компонентами буферных растворов были уксусная, борная и фосфорная кислоты, едкий натр, калия фосфат однозамещенный, натрия фосфат двузамещенный, аммиак, аммония хлорид. Выяснилось, что тиоктамид дает очень четкие, отлично выраженные полярографические волны в широком интервале pH (3,0—10,0). Величины потенциалов полуволны зависят от pH растворов. При pH 7,0 $E_{1/2} = -0,69$ в (по отношению к нас. к. э.), $-\Delta E_{1/2}/\Delta pH = 170$ мВ, 70 мВ и 30 мВ при pH < 4, 4—9,7 и > 9,7 соответственно. Зависимость высоты волны от температуры проверяли в интервале от $+16^\circ$ до $+40^\circ$. Температурный коэффициент $\omega = 1,65\%$. Пики, полученные при переменноточковой полярографии, выражены четко. Величины $E_p = E_{1/2} - 15$ мВ.

С точки зрения количественного полярографического определения тиоктамида, наиболее подходящим оказался фон, содержащий 20 мл диметилформамида, 20 мл 0,5 М фосфатного буфера pH=6,8 и дистиллированной воды до 100 мл. 10^{-3} — 10^{-5} М растворы тиоктамида на этом фоне имеют pH $\sim 7,3$. Такой буфер подходит для нейтрализации содержащихся в поливитаминных препаратах кислотных компонентов и сохранения pH на исходном уровне.

Далее проверяли зависимость высоты полярографической волны от концентрации тиоктамида. Полярография при постоянном токе в интервале 10^{-3} — 10^{-5} М показала прямолинейную зависимость высоты волны от концентрации деполаризатора. Такой зависимости не наблюдалось при переменном токе. При полярографии в условиях постоянного тока волны тиоктамида практически не зависят от состава буфера, концентрации и pH фона (табл. 1—2). Это подтверждает протекание диффузионного процесса. У полярографических пиков при переменном токе, где

Таблица 1

**Зависимость высоты волны тиоктамида ($c=5$ мг/100 мл)
от концентрации фона (рН 7,3)**

Концентрация фона (фосфатный буфер) М	0,01	0,025	0,05	0,1	0,15	0,2
Полярография при постоянном токе Высота волны мм $S=1 \cdot 10^{-8}$ а/мм	108,7	108,5	108,6	107,3	106,7	106,0
Полярография при переменном токе Высота пика мм $S=5 \cdot 10^{-9}$ а/мм Напряжение модуляции 10 мв	61,0	111,0	136,2	137,7	135,8	133,2

Таблица 2

**Зависимость высоты волны тиоктамида ($c=5$ мг/100 мл)
от рН фона**

рН фона (буфер Britton-Robinson)	3,3	4,0	6,3	8,0	9,7
Полярография при постоянном токе Высота волны мм $S=1 \cdot 10^{-8}$ а/мм	106,5	107,2	107,7	107,1	107,5
Полярография при переменном токе Высота пика мм $S=5 \cdot 10^{-9}$ а/мм Напряжение модуляции 10 мв	144,0	152,5	140,1	125,7	98,2

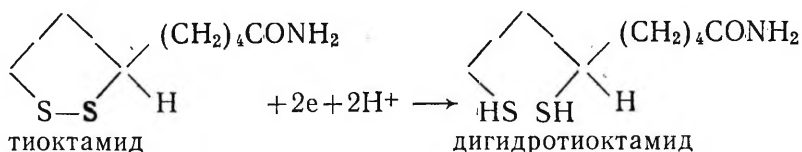
сопротивление ячейки имеет первостепенное значение для высоты пика [5], отмечена широкая зависимость от названных факторов (табл. 1—2).

Электрохимическая реакция восстановления тиоктамида на катоде протекает, вероятно, с образованием дигидротиоктамида:

Таблица 3

Количественное определение добавок тиктамида (n=5)

Состав препарата мг				Внесено тиктамида мг	Найдено тиктамида		Метрологические данные
					мг	%	
Ретинола ацетат	1000 ME	Рутин	10	2	1,98	99,00	$\bar{x} = 1,996 (99,80\%)$ $S_{\bar{x}} = 0,0163$ $\epsilon_{0,95} = 0,0419$ $\epsilon_{отн} = 2,10\%$
Тиамин хлорид	10	Никотинамид	50		2,03	101,50	
Рибофлавин	10	Кислота оротовая	20		1,96	98,00	
Кальция пантотенат	10	Инозит	10		1,97	98,50	
Пиридоксина гидрохлорид	5	Кислота дегидро- холевая	5		2,04	102,00	
Кислота аскорбиновая	75						
Ретинола ацетат	5000 ME	Кислота аскорби- новая	75	4	4,12	103,00	$\bar{x} = 4,02 (100,50\%)$ $S_{\bar{x}} = 0,0321$ $\epsilon_{0,95} = 0,0825$ $\epsilon_{отн} = 2,05\%$
Тиамин мононитрат	5	Холекальци- ферол	500 ME		4,02	100,50	
Рибофлавин	3	Токоферола ацетат	5		3,93	98,25	
Кальция пантотенат	3,5	Рутин	10		3,98	99,50	
Пиридоксина гидрохлорид	1	Никотинамид	20		4,05	101,25	
Ретинола ацетат	3300 ME	Биотин	0,1	6	5,97	99,50	$\bar{x} = 6,01 (100,17\%)$ $S_{\bar{x}} = 0,0277$ $\epsilon_{0,95} = 0,0713$ $\epsilon_{отн} = 1,19\%$
Тиамин бромид	2	Менадион	0,2		5,97	99,50	
Рибофлавин	2	Рутин	10		5,96	99,33	
Кальция пантотенат	3	Никотинамид	20		6,10	101,67	
Цианокобаламин	0,002	Холина хлорид	30		6,05	100,83	
Кислота аскорбиновая	75						



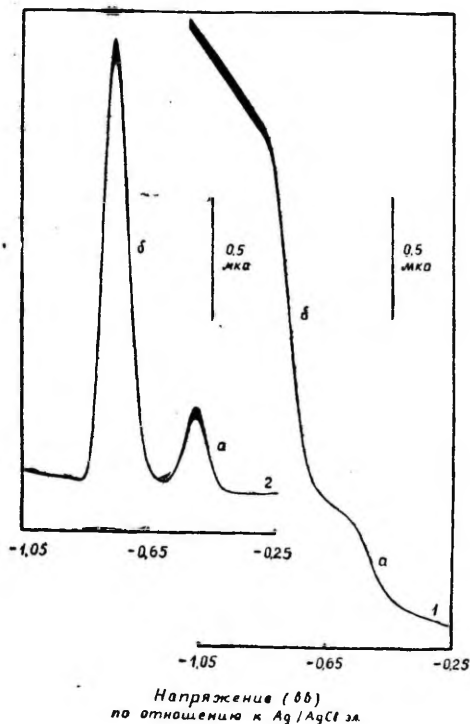
Из приведенных данных вытекает, что качественное определение тиоктамида в многокомпонентных препаратах можно проводить при помощи полярографии в условиях переменного тока (разрешающая способность 40—50 мв), а для количественного определения тиоктамида следует применять полярографию при постоянном токе.

Методика количественного определения. Реактивы: 1. Диметилформамид 2. Стандартный 0,05% раствор тиоктамида в диметилформамиде 3. 0,5 М раствор фосфатного буфера (из растворов калия фосфата однозамещенного и натрия фосфата двузамещенного), рН 6,8.

Из тщательно растертой пробы испытуемого образца берут навеску и растворяют при взбалтывании в течение 5 мин. в 20 мл

Рис. 1. Полярограмма 1% раствора поливитаминного препарата «Tiogin» (содержит в 1 капсуле в мг: тиоктамид 5, тиамин мононитрат 5, рибофлавин 2, кальция пантотенат 10, пиридоксина гидрохлорид 1, цианокобаламид 0,001, кислоту аскорбиновую 10, никотинамид 15, кислоту оротовую 30, инозит 5, кислоту дегидрохоловую 5, вспомогательные вещества до 0,5 г) в интервале от -0,25 в до -1,05 в.

1 — полярография при постоянном токе, 2 — полярография при переменном токе, напряжение модуляции 30 мв, а — волна рибофлавина, б — волна тиоктамида.



диметилформамида в мерной колбе емкостью 100 мл. Прибавляют 20 мл фосфатного буфера и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают (концентрация тиоктамида ~ 5 мг/100 мл). 10 мл полученного раствора переносят в ячейку и полярографируют в интервале от $-0,25$ в до $-1,0$ в, предварительно пропустив через раствор азот в течение 10 минут. Затем к раствору в ячейке добавляют такое количество стандартного 0,05% раствора тиоктамида (~ 1 мл), чтобы высота волны получилась примерно вдвое больше первоначальной. Содержание тиоктамида вычисляется по методу добавок (формула расчета приведена в работе [6]).

На рис. 1 показана полярограмма поливитаминного препарата «Tiogin». Как видно, волна тиоктамида четко выражена.

Воспроизводимость предложенного метода была проверена на витаминных препаратах разного состава. Для этого к растворам витаминных препаратов прибавляли определенное количество тиоктамида и определяли его содержание, используя вышеизложенную методику. Результаты, приведенные в табл. 3, показывают, что полярографический метод определения дает достаточно воспроизводимые результаты с погрешностью от $+0,5\%$ до $-0,2\%$. Относительная ошибка определения лежит в пределах $1,2-2,1\%$. Сопутствующие вещества определению не мешают.

ЛИТЕРАТУРА

1. Martindale. The Extra Pharmacopoeia, 26th, The Pharmaceutical Press, London, 2043 (1973).
2. Pharmaca Fennica 1975, Oy Länsi-Suomi, Rauma, 182, 184, 186, 265, 334, 444, 610 (1974).
3. Asahi Y., Terada K., Ishio M., Review of Polarography, **14**, 382 (1967).
4. Senda M., Shibabe S., Okada E., Review of Polarography, **14**, 393 (1967).
5. Breyer B., Bauer H. H., Alternating Current Polarography and Tensammetry, Interscience, Wiley, New York, 1963.
6. Крузе И. Э., Полярографическое определение некоторых витаминов в поливитаминных препаратах. Автореф. канд. дисс. Тарту, 19 (1971).

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF THIOCTAMIDE (VITAMIN N) IN MULTICOMPONENT PHARMACEUTICAL PREPARATIONS

I. Kruse

S u m m a r y

The polarographic behaviour of thioctamide was studied using direct current and alternating current polarography. The thioctamide gave a well-defined two-electron wave at the d.m.e. The limiting current was diffusion-controlled. The half-wave potential ($E_{1/2} = -0.69$ V vs. SCE at pH 7.0) was dependent upon pH of the solution; $-\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH} = 170$ mV, 70 mV and 30 mV in pH below 4, 4–9.7 and higher than 9.7, respectively. The summit potential E_p was more negative (ca 15 mV) than the $E_{1/2}$. The method for the determination of thioctamide is based on the measurement of a reduction wave in a mixture of dimethylformamide and phosphate buffer of pH 6.8. Vitamins A, B₁, B₂, B₃, B₆, B₁₂, B₁₃, C, D, E, H, K, P, PP, inositol, choline and dehydrocholic acid present in the preparations do not interfere with the determination. The method gives an accuracy of $\pm 2.1\%$ for thioctamide.

SISUKORD — ОГЛАВЛЕНИЕ

Л. Паама. Предел обнаружения прямого спектрального определения примесей во фтористом кальции	3
L. Paama. Detection Limits in the Determination of Microimpurities in Calcium Fluoride by Emission Spectroscopy. <i>Summary</i>	7
Л. Паама, Х. Куус. Определение марганца в CaF_2 методом эмиссионного спектрального анализа и редуктометрического титрования	8
L. Paama, H. Kuus. Determination of Manganese in Calcium Fluoride Matrixes Using Emission Spectroscopy and Titration with Sodium Oxalate. <i>Summary</i>	12
Х. Кокк, Ю. Аннист, М. Муст, К. Каарт, М. Риканд. Сульфидная масса для косвенного определения тумана серной кислоты и серного ангидрида универсальным газоанализатором УГ-2	13
H. Kokk, J. Annist, M. Must, K. Kaart, M. Rikand. A Sulfide-mass for Indirect Determination of Sulfuric Acid Fog and Sulfuric Anhydride Using the Universal Gas Analyser Model УГ-2. <i>Summary</i>	17
Х. Кокк, Ю. Аннист, К. Каарт, М. Муст, М. Риканд. Исследование возможностей повышения чувствительности индикаторных порошков для определения сероводорода	18
H. Kokk, J. Annist, K. Kaart, M. Must, M. Rikand. The Improvement of the Sensibility of Indicator Powder for Determination of Hydrogen Sulfide. <i>Summary</i>	23
Э. Микк, Х. Кокк, М. Муст, К. Каарт, Ю. Халдна. Определение малых количеств метансульфоновой кислоты в концентрированных растворах серной кислоты	24
E. Mikk, H. Kokk, M. Must, K. Kaart, Ü. Haldna. Determination of Small Amounts of Methanesulfonic Acid in Aqueous Sulfuric Acid Solutions. <i>Summary</i>	30
Ю. Халдна, А. Аниальг. Криометрический метод анализа в моногидрате серной кислоты. Уравнение криоскопического эффекта для солей типа MHSO_4	31
Ü. Haldna, A. Anialg. Kryometrische Analysenmethode im Monohydrat der Schwefelsäure. Die Gleichung des Kryoskopischen Effects für die Salze MHSO_4 . <i>Zusammenfassung</i>	36

Ю. Халдна, А. Аниальг. Криометрический метод анализа в моногидрате серной кислоты. Уравнение криоскопического эффекта для солей типа M_2SO_4	37
U. Haldna, A. Anijalg. Kryometrische Analysenmethode im Monohydrat der Schwefelsäure. Die Gleichung des Kryoskopischen Effekts für die Salze M_2SO_4 . <i>Zusammenfassung</i>	42
И. Крузе. Полярографическое определение тиоктамида (витамина N) в многокомпонентных фармацевтических препаратах	43
I. Kruse. Polarographic Determination of Thioctamide (Vitamin N) in Multicomponent Pharmaceutical Preparations. <i>Summary</i> . . .	49

Предел обнаружения прямого спектрального определения примесей во фтористом кальции. П а м а Л. «Уч. записки Тартуского гос. ун-та», вып. 488. Тарту, 1979, с. 3—7.

Исследовались предел обнаружения и воспроизводимость определения следов 12 элементов (Cu, Ag, Fe, Al, Mn, Mg, Pb, Ni, Cr, Si, Ba, Sr) в CaF_2 методом прямого спектрального анализа в дуге переменного тока на спектрографе ИСП-28. Основа для эталонов была синтезирована из специально очищенного раствора азотнокислого кальция и фтористоводородной кислоты ос.ч. 21-5. Эта основа содержала тяжелых металлов Cu, Ag $< 5 \cdot 10^{-6}\%$, Fe, Al, Mn, Mg $< 1 \cdot 10^{-5}\%$, Pb, Ni, Cr, Si $< 1 \cdot 10^{-4}\%$ и Ba, Sr $1 \cdot 10^{-3}\%$. Для определения Ba, Sr эталоны готовились на основе CaF_2 , полученного из окиси кальция ос.ч. 17-2 и фтористоводородной кислоты. Эта основа содержала $3 \cdot 10^{-4}\%$ Ba и $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ Sr.

Нашли, что предел обнаружения прямого спектрального определения Cu, Ag — $5 \cdot 10^{-6}\%$; Fe, Al, Mn, Mg — $1 \cdot 10^{-5}\%$; Pb, Ni, Cr, Si — $1 \cdot 10^{-4}\%$; Ba, Sr — $5 \cdot 10^{-4}\%$.

Библ. 7 назв. Табл. 2. Резюме англ.

Определение марганца в CaF_2 методом эмиссионного спектрального анализа и редуктометрического титрования. П а м а Л., К у у с Х. «Уч. записки Тартуского гос. ун-та», вып. 488. Тарту, 1979, с. 8—12.

Исследовалась воспроизводимость определения 0,3—10,0% марганца в CaF_2 методом прямого эмиссионного спектрального анализа в дуге переменного тока на спектрографе ИСП-28. Параллельно проводился титриметрический анализ — редуктометрическое титрование Mn (VII) раствором $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$.

Было установлено совпадение результатов обоих методов, однако воспроизводимость титриметрического анализа на порядок лучше. Сделан вывод, что спектральный анализ применим для получения быстрых ориентировочных результатов.

Библ. 8 назв. Табл. 2. Резюме англ.

УДК 543.271.2:546.325

Сульфидная масса для косвенного определения тумана серной кислоты и серного ангидрида универсальным газоанализатором УГ-2. Кокк Х., Аннист Ю., Муст М., Каарт К., Риканд М. «Уч. записки Тартуского гос. ун-та», вып. 488. Тарту, 1979, с. 13—17.

Разработан состав сульфидной массы для косвенного определения тумана H_2SO_4 и серного ангидрида в воздухе по сероводороду универсальным газоанализатором типа УГ-2.

Сульфидная масса готовится из сульфида цинка (ZnS) мелкой фракции (просеянного через капроновое сито № 23 препарата «для люминофоров») и размолотого асбеста. На 3 г ZnS берут 1 г размолотого асбеста и 8 мл воды. Эти компоненты тщательно перемешивают до получения однородной массы. После этого полученную массу высушивают при $100^\circ C$ до постоянного веса.

Применение предложенной сульфидной массы вместе с индикаторным порошком повышенной чувствительности на H_2S позволяет выполнить анализы воздуха производственных помещений на туман H_2SO_4 и SO_3 в пределах 0,7—20 ПДК.

Библ. 8 назв. Табл. 1. Резюме англ.

УДК 543.272.55

Исследование возможностей повышения чувствительности индикаторных порошков для определения сероводорода. Кокк Х., Аннист Ю., Каарт К., Муст М., Риканд М. «Уч. записки Тартуского гос. ун-та», вып. 488. Тарту, 1979, с. 18—23.

Для косвенного определения тумана серной кислоты и серного ангидрида в воздухе в пределах 0,7—20 ПДК по сероводороду разработан новый состав индикаторного порошка на сероводород, чувствительность которого в стандартных индикаторных трубках к универсальному газоанализатору УГ-2 0,07 мкг H_2S на 1 мм длины окрашенной зоны.

Индикаторный порошок готовят на основе смешанного носителя малоразвитой поверхности (стеклянный и фарфоровый порошки с размерами зерен от 0,15 до 0,25 мм в весовых отношениях 1:1). На 1 г носителя прибавляют 0,30 мл раствора, содержащего 0,10% $(CH_3COO)_2Pb$ и 0,04% $BaCl_2$. После высушивания полученной массы при температуре $40-45^\circ C$ к ней примешивают стеклянный порошок с размерами зерен от 0,15 до 0,25 мм в весовых отношениях 1:1.

Библ. 7 назв. Табл. 2. Резюме англ.

Определение малых количеств метансульфоновой кислоты в концентрированных растворах серной кислоты. Микк Э., Кокк Х., Муст М., Каарт К., Халдна Ю. «Уч. записки Тартуского гос. ун-та», вып. 488. Тарту, 1979, с. 24—30.

Исследованы возможности применения жидкостной хроматографии с непрерывным анализом элюата для определения малых количеств метансульфоновой кислоты (I) в концентрированных растворах серной кислоты (II). Для этой цели применена хроматографическая колонка (диаметром 10 мм), наполненная катионитом КУ-2 в H^+ -форме (высота слоя 18 см) и кондуктометрический детектор, состоящий из ячейки и системы регистрации (мультивибратор, низкоомное сопротивление, стандартный милливольтметр ВЗ-42 и самописец ЕЗ-8).

1,00 г анализируемой пробы разбавляют водой и осаждают (II) в виде сульфата бария с помощью BaO . После отделения $BaSO_4$ фильтрат выпаривают досуха, выщелачивают метансульфонат бария, который после этого вводят в подвижную фазу (дистиллированная вода) с помощью медицинского шприца.

Содержание (I) находят по калибровочному графику, построенному в координатах: высота пика на ленте самописца — количество (I) в подвижной фазе. Предел определяемых концентраций (I) от $1,6 \cdot 10^{-2}$ до $4,0 \cdot 10^{-1}\%$. Относительная погрешность определений при этом не превышает 16,8%.

Библ. 9 назв. Табл. 1. Рис. 3. Резюме англ.

Криометрический метод анализа в моногидрате серной кислоты. Уравнение криоскопического эффекта для солей типа $MHSO_4$. Халдна Ю., Анильг А. «Уч. записки Тартуского гос. ун-та», вып. 488. Тарту, 1979, с. 31—36.

Выведено приближенное уравнение, описывающее зависимость i -фактора Вант-Гоффа от концентрации соли типа $MHSO_4$, добавленной к моногидрату серной кислоты и от числа сольватации катиона M^+ ионами бисульфата

$$i = \frac{(r-1)^2}{4n_{HSO_4}^0} \cdot m_s$$

В первом приближении экспериментально определяемые значения i должны обнаруживать линейную зависимость от концентрации добавленной соли m_s . Наклон прямой в координатах i и m_s определяется числом сольватации r катиона M^+ и концентрацией ионов HSO_4^- в чистом жидком моногидрате серной кислоты $n_{HSO_4}^0$.

Библ. 6 назв. Резюме немецк.

УДК 541.12.012:546.226.325

Криометрический метод анализа в моногидрате серной кислоты. Уравнение криоскопического эффекта для солей типа M_2SO_4 . Халдна Ю., Аниальг А. «Уч. записки Тартуского гос. ун-та», вып. 488. 1979, с. 37—42.

Выведено приближенное уравнение, описывающее зависимость i -фактора Вант-Гоффа от концентрации соли типа M_2SO_4 , добавленной к моногидрату серной кислоты и от числа сольватации катиона M^+ ионами бисульфата.

$$i = 2 + \left[\frac{(r-1)^2}{m_{HSO_4^-}^0} + 0,28 \right] m_s.$$

В первом приближении экспериментально определяемые значения i должны обнаруживать линейную зависимость от концентрации добавленной соли m_s . Наклон прямой в координатах i и m_s определяется числом сольватации r катиона M^+ и концентрацией ионов HSO_4^- в чистом жидком моногидрате серной кислоты $m_{HSO_4^-}^0$.

Библ. 6 назв. Резюме немецк.

УДК 615.356:577.164]074:543.253

Полярографическое определение тиоктамида (витамина N) в многокомпонентных фармацевтических препаратах. Крузе И. «Уч. записки Тартуского гос. ун-та», вып. 488. Тарту, 1979, с. 43—48.

Изучено полярографическое поведение (в условиях постоянного и переменного тока) тиоктамида. Четкие волны получены в интервале pH 3,0—10,0. При pH 7,0 $E'_{1/2} = -0,69$ в (по отношению к нас. к. э.) $-\Delta E_{1/2}/\Delta pH = 170$ мв, 70 мв и 30 мв при pH < 4, 4—9,7 и > 9,7 соответственно. Температурный коэффициент $\omega = 1,65\%$. Полярография при постоянном токе в интервале 10^{-3} — 10^{-5} М показала прямолинейную зависимость высоты волны от концентрации деполяризатора, волны тиоктамида практически не зависят от состава буфера, концентрации и pH фона. Разработана методика количественного определения тиоктамида в многокомпонентных витаминных препаратах на фоне водного раствора фосфатного буфера pH 6,8 с добавкой 20% диметилформамида. Относительная ошибка метода не превышает $\pm 2,1\%$.

Библ. 6 назв. Табл. 3. Рис. 1. Резюме англ.

Цена 50 коп.

